

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard CABAUD

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
DOCTEUR de SPÉCIALITÉ

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROCESSUS D'IONISATION DE VAPEURS METALLIQUES A HAUTE TEMPERATURE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

Soutenue le 13 Mars 1972, devant la Commission d'Examen.

MM. R. UZAN	Président
M. DUFAY	} Examinateurs
C.H.S. DUPUY	
R. BOTTER	
P. NOUNOU	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552613_0016

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard CABAUD

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
DOCTEUR de SPÉCIALITÉ

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROCESSUS D'IONISATION DE VAPEURS METALLIQUES A HAUTE TEMPERATURE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

Soutenue le 13 Mars 1972, devant la Commission d'Examen.

MM. R. UZAN.....	Président
M. DUFAY.....	} Examineurs
C.H.S. DUPUY.....	
R. BOTTER.....	
P. NOUNOU.....	



UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche

M. le Professeur D. GERMAIN

U.E.R. médicale Alexis-Carrel

M. le Professeur C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-Nord

M. le Professeur A. BERTOYE

U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest

M. le Professeur L. TOLOT

U.E.R. des Sciences pharmaceutiques

M. M. CARRAZ, Maître de Conférences
agrégé

U.E.R. des Techniques de Réadaptation

M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN

U.E.R. de Biologie humaine

M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences
agrégé

U.E.R. d'Education Physique et Sportive

M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.

U.E.R. des Sciences Odontologiques

M. R. VINCENT

U.E.R. de Mathématiques

M. le Doyen J. BRACONNIER

U.E.R. de Physique

M. le Professeur M. DUFAY

U.E.R. de Chimie et Biochimie

M. le Professeur D. GAUTHERON

U.E.R. des Sciences de la Nature

M. le Professeur L. DAVID

U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie

M. le Professeur R. FONTANGES

U.E.R. de Physique nucléaire

M. le Professeur A. SARAZIN

U.E.R. de Mécanique

M. le Professeur J. MATHIEU

Observatoire

M. le Professeur J.H. BIGAY

Institut Universitaire de Technologie 1

M. le Professeur B. POUYET

Institut Universitaire de Technologie 2

M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Emission Electronique du Département de Physique des Matériaux Associé au C.N.R.S. de l'Université Claude Bernard de Lyon .

Je suis heureux d'exprimer à Monsieur le Professeur UZAN, Directeur du Département, toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée ; je le remercie d'avoir voulu personnellement diriger ce travail et de m'avoir encouragé à persévérer dans les périodes difficiles.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur M. DUFAY, Président de l'U.E.R. de Physique de Lyon d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail .

Monsieur C. DUPUY, Professeur à l'U.E.R. de Physique s'est toujours intéressé à mon travail ; je le remercie des conseils et encouragements qu'il m'a cordialement prodigués .

Dans la phase finale de ce travail j'ai tiré un grand bénéfice des discussions que j'ai eues avec Monsieur R. BOTTER, Ingénieur responsable du Département de Spectrométrie de Masse au C.E.A. , qui a bien voulu s'intéresser à ce travail .

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur P. NOUNOU , Ingénieur UNIVELER , chargé de cours à l'U.E.R. de Physique pour l'aide et la sollicitude constante dont il a fait preuve à mon égard .

Il m'est particulièrement agréable de remercier E. VICARIO pour l'aide efficace qu'il m'a apportée dans l'élaboration des programmes de calculs automatiques ; c'est avec amitié qu'il m'apporta de précieux encouragements . Je remercie aussi A. HOAREAU dont la sympathique collaboration m'était indispensable .

Mes remerciements vont également à tous ceux qui ont participé à la réalisation matérielle de ce mémoire et à Messieurs DOGLIONI et GUIRAUD, sans leur aide technique je ne pouvais réaliser l'appareillage indispensable à ce travail .

TABLE DES MATIERES

-:-:-:-:-

Introduction	p. 1
Chapitre I - Rappels	p. 5
I. Processus d'ionisation directs et composés	p. 5
I.1. Production d'ions par ionisation directe des atomes ou molécules	p. 6
I.1.1. Densité du courant ionique	p. 6
I.1.2. Potentiels d'ionisation	p. 9
I.1.3. Structure fine des courbes d'efficacité d'ionisation au voisinage du seuil	p. 9
I.1.4. Conclusion	p. 11
I.2. L'autoionisation	p. 12
I.2.1. Définition	p. 12
I.2.2. Modes d'excitation. Règles de sélection ..	p. 12
I.2.3. Considérations théoriques	p. 15
I.2.4. Influence du phénomène d'autoionisation sur la structure des courbes d'efficacité d'ionisation par impact électronique	p. 16
I.3. Ionisation dissociative des molécules	p. 17
I.3.1. Dissociation directe avec formation d'un ion positif	p. 17
I.3.2. Dissociation par un processus indirect avec formation d'un ion positif	p. 21
I.3.3. Dissociation avec formation d'un ion négatif	p. 21
I.4. Compétition entre les processus d'ionisation directs et composés	p. 22
II. Données thermodynamiques	p. 24
II.1. Intérêt du couplage cellule de Knudsen - Spectromètre de Masse	p. 24
II.1.1. Relation de Knudsen	p. 24
II.1.2. Relation courant ionique - pression dans la cellule	p. 27
II.1.3. Discussion	p. 28

II.2. Utilisation des données de pression dans le calcul des enthalpies de réaction	p. 34
II.2.1. Calcul des enthalpies de réaction	p. 34
II.2.2. Energies de dissociation	p. 35
II.3. Conclusion	p. 37
II.3.1. Problème de la fragmentation	p. 37
II.3.2. Sensibilité	p. 38
Bibliographie de l'Introduction et du Chapitre I	p. 39
 Chapitre II - Méthode expérimentale	 p. 41
Introduction	p. 41
I. Instrumentation	p. 42
I.1. Le spectromètre de masse	p. 42
I.2. La cellule de Knudsen : Données technologiques	p. 47
I.3. Faisceau moléculaire	p. 48
I.4. Source d'ionisation	p. 49
I.4.1. Source du type FOX	p. 49
I.4.2. Source classique du type Nier	p. 50
I.5. Système à vide et à dégazage	p. 53
II. Conditions expérimentales	p. 53
II.1. Cellule de Knudsen	p. 53
II.1.1. Mesure de la température	p. 53
II.1.2. Etude du jet de vapeur	p. 55
II.2. Source d'ionisation	p. 57
III. Mode opératoire	p. 61
III.1. Résolution expérimentale des courbes d'effica- cité d'ionisation et précision sur la mesure des potentiels d'ionisation	p. 62
III.2. Traitement mathématique des courbes d'efficacité d'ionisation	p. 64
III.2.1. Approximation des courbes	p. 64
III.2.2. Courbes dérivées des courbes d'effica- cité d'ionisation	p. 65
III.3. Etalonnage de l'échelle des énergies	p. 66
Bibliographie du chapitre II	p. 69

Chapitre III - Etude des vapeurs monoatomiques. Interprétation des processus d'autoionisation	p. 71
I. Résultats expérimentaux	p. 72
I.1. Composition des phases vapeurs	p. 72
I.1.1. Groupe IB - Cuivre, Argent, Or	p. 72
I.1.2. Etain, Indium	p. 85
I.1.3. Groupe IIB - Zinc, Cadmium, Mercure ..	p. 85
I.2. Courbes d'efficacité d'ionisation	p. 85
II. Discussion	p. 89
II.1. Influence de la température	p. 89
II.2. Potentiels d'ionisation	p. 90
II.2.1. Atomes	p. 90
II.2.2. Molécules diatomiques	p. 91
II.3. Structure fine des courbes d'efficacité d'ionisation Interprétation des processus d'ionisation	p. 92
II.3.1. Groupe IB	p. 92
II.3.2. Etain, Indium	p. 96
II.3.3. Groupe IIB - Zinc, Cadmium, Mercure ..	p. 98
II.3.4. Conclusion	p. 103
Bibliographie du chapitre III	p. 105
 Chapitre IV - Etude des espèces polyatomiques de l'antimoine et du bismuth	p. 107
I. Résultats expérimentaux	p. 108
I.1. Espèces ioniques observées	p. 108
I.1.1. Spectres de masse de l'antimoine	p. 108
I.1.2. Spectres de masse du bismuth	p. 109
I.1.3. Premières distinctions entre ces deux éléments : Bi et Sb	p. 109
I.2. Intensités relatives des courants ioniques pour l'antimoine	p. 109
I.3. Résultats thermodynamiques relatifs à la vapeur de bismuth	p. 110
I.3.1. Evaluation des intensités ioniques vraies .	p. 112
I.3.2. Détermination des pressions partielles ...	p. 114
I.3.3. Enthalpies de vaporisation et de dissociation	p. 115

I.4. Courbes d'efficacité d'ionisation	p. 120
I.4.1. Antimoine	p. 120
I.4.2. Bismuth	p. 131
I.5. Pics métastables	p. 133
I.5.1. Rappels	p. 133
I.5.2. Résultats expérimentaux	p. 134
I.6. Ions négatifs	p. 136
I.6.1. Etalonnage de l'échelle des énergies ...	p. 136
I.6.2. Résultats expérimentaux	p. 138
II. Discussion	p. 140
II.1. Potentiels d'ionisation	p. 140
II.2. Etudes des processus d'ionisation	p. 143
II.2.1. Antimoine. Mise en évidence de la molécule Sb_3	p. 145
II.2.2. Bismuth	p. 151
II.3. Energies de dissociation. Stabilité des molé- cules et des ions	p. 153
II.3.1. Antimoine	p. 153
II.3.2. Bismuth	p. 156
II.4. Comparaison avec les autres éléments du groupe VA	p. 159
III. Conclusion à l'étude des ions polyatomiques	p. 161
Bibliographie du chapitre IV	p. 163
Conclusion	p. 165

I N T R O D U C T I O N

Dans l'étude des mécanismes d'évaporation des solides à haute température, rapidement la nécessité s'est fait sentir de caractériser avec précision les espèces présentes dans la phase vapeur et d'en déterminer les propriétés physico-chimiques.

La spectrométrie de masse s'est révélée être une méthode particulièrement bien adaptée à ce genre d'étude . Elle permet de déterminer la nature exacte de toutes les espèces chimiques présentes dans la vapeur quelle que soit leur proportion relative . Pour de telles études, il est nécessaire de travailler en équilibre thermodynamique, c'est-à-dire d'utiliser une cellule de Knudsen et de disposer d'un jet moléculaire que l'on ionisera par impact électronique .

Depuis la réalisation en 1954, par CHUPKA et INGRAM¹ d'une des premières cellules de Knudsen couplée à un spectromètre de masse pour déterminer l'enthalpie de vaporisation du carbone, de très nombreuses réactions ont été analysées . Une revue de l'ensemble de ces recherches a été donnée à plusieurs reprises par INGRAM² , DROWART³ et REESE⁴ .

Cependant , l'étude des vapeurs métalliques à haute température est généralement réalisée à l'aide de sources d'ionisation classiques du type de NIER. Les auteurs ne semblent pas avoir utilisé au maximum toutes les possibilités offertes par l'étude des processus d'ionisation ; l'analyse de la phase vapeur est effectuée à une énergie d'ionisation fixe et les mesures des potentiels d'apparition sont rarement exploitées .

Les études antérieures ^{5,6,7} des processus de vaporisation de plusieurs éléments du groupe VA ont montré la complexité

de la phase vapeur et les difficultés d'une étude directe des mécanismes d'évaporation . Pour ces éléments et leurs composés, les nombreux processus de fragmentation peuvent fausser les mesures des pressions partielles des espèces moléculaires de la vapeur et même introduire certaines ambiguïtés quant à l'identification de ces espèces proprement dites .

L'analyse de la structure fine des courbes d'efficacité d'ionisation peut en fait fournir de nombreuses informations . Elle permet d'une part de mettre en évidence de nouveaux processus d'ionisation et de fragmentation, d'autre part grâce à la détermination des potentiels d'apparition de calculer des énergies de dissociation .

Le travail qui suit représente une contribution à l'étude des processus d'ionisation et de dissociation à haute température de vapeurs atomiques et polyatomiques . Une telle étude suppose que le faisceau électronique ionisant soit quasi-monoénergétique, nous avons utilisé pour cela une source d'ionisation à potentiels retardateurs du type FOX . L'association d'une cellule de Knudsen , pouvant atteindre des températures de l'ordre de 2200°K , et d'une source d'ionisation à potentiels retardateurs dont la température devait être maintenue à 450°K , nous a imposé de réaliser un dispositif expérimental particulier . Le problème ainsi posé, nous adopterons le plan suivant pour l'exposé de ce travail .

Nous rappellerons dans le chapitre I les éléments nécessaires à l'étude des processus d'ionisation par impact électronique des atomes et molécules et les principales propriétés d'une cellule de Knudsen couplée à un spectromètre de masse .

Dans le chapitre II est décrit notre dispositif expérimental . Nous avons été conduit lors de l'étude de ce dis-

positif à montrer que les conditions expérimentales et l'étalonnage adoptés pour les gaz (conditions générales d'utilisation d'une source d'ionisation du type FOX) ne peuvent s'appliquer pour un régime à jet moléculaire . Nous discuterons également dans ce chapitre des limitations de notre dispositif : précision, domaine d'application ...

Le chapitre III sera consacré à l'étude expérimentale des processus d'ionisation de quelques vapeurs monoatomiques. Nous discuterons et comparerons nos résultats expérimentaux à ceux de la littérature, en particulier aux résultats obtenus par photoionisation

Dans le chapitre IV, nous étudierons les processus d'ionisation et de dissociation des espèces polyatomiques de deux éléments du groupe V : l'antimoine et le bismuth . Nous déterminerons les énergies de dissociation et comparerons notre méthode avec les méthodes classiques de spectrométrie de masse .

C H A P I T R E I
- : - : - : - : - : - : - : - : - : -

- RAPPELS -

La connaissance des processus d'ionisation étant nécessaire à l'interprétation de la structure fine des courbes d'efficacité d'ionisation au voisinage du seuil, nous exposerons dans la première partie de ce chapitre les différents événements liés à l'impact d'électrons de faible énergie sur les atomes et les molécules.

Nous exposerons dans la deuxième partie les raisons qui nous ont amenés à associer une cellule de Knudsen à un spectromètre de masse pour l'étude des vapeurs métalliques en équilibre avec la phase condensée . Nous rappellerons , à ce propos, les quelques résultats thermodynamiques indispensables à une telle étude .

I. PROCESSUS D'IONISATION DIRECTS ET COMPOSES

L'ionisation par impact électronique des atomes est un processus relativement bien connu car seules interviennent les transitions électroniques . Par contre, dans le cas des molécules, les processus sont beaucoup plus complexes : au cours de l'ionisation des modifications d'énergie vibrationnelle et rotationnelle peuvent apparaître et conduire à la dissociation de la molécule .

Dans l'interprétation des processus d'ionisation, deux modèles théoriques peuvent être envisagés :

- le premier est relatif à un processus d'ionisation direct ; l'électron incident communique à l'atome ou à la molécule une énergie suffisante pour qu'un électron du cortège électronique subisse une transition qui l'éjecte instantanément .

- le second est un processus en cascade : l'atome ou la molécule subit initialement une transition vers un état excité, puis cet état peut autoioniser par éjection d'un électron au bout d'un temps plus ou moins long . On a affaire à un processus d'autoionisation .

Nous allons envisager plus en détail ces 2 processus et essayer de déterminer à quelles structures de courbes d'efficacité d'ionisation ils conduiraient . Nous envisagerons également dans cette première partie le problème très important de l'ionisation dissociative des molécules .

I.1. Production d'ions par ionisation directe des atomes ou molécules

I.1.1. Densité du courant ionique

Le résultat de la collision d'un électron d'énergie E incident avec une particule neutre M (atome ou molécule) dans la source d'ionisation peut se schématiser dans le cas le plus simple par



On admet généralement ^{8,9} au voisinage du seuil que la densité ionique I_M^+ , pour une transition électronique donnée, varie linéairement avec l'excès d'énergie de l'électron incident par rapport à celle du seuil .

$$I_M^+ = k. \sigma_M (E - E_I) \quad (2)$$

où

- k est une constante tenant compte en particulier des caractéristiques de l'appareil
- E_I est l'énergie de seuil pour chaque processus .
- σ_M une constante, pour une particule donnée et une transition donnée, indépendante de l'énergie .

L'équation (2) indique que la courbe d'efficacité d'ionisation qui représente l'intensité ionique en fonction de l'énergie des électrons incidents est une droite de pente positive, l'intersection avec l'axe des énergies est le potentiel d'apparition de l'ion

L'application de la relation (2) suppose que tous les électrons soient monoénergétiques . Il est bien connu ¹⁰ que le non respect de cette règle conduit en particulier à une trainée au voisinage du seuil d'ionisation et une altération de la structure des courbes d'efficacité d'ionisation . On cherchera donc à utiliser le plus possible des faisceaux d'électrons monoénergétiques ou pseudo mono-énergétiques .

Fig. 1

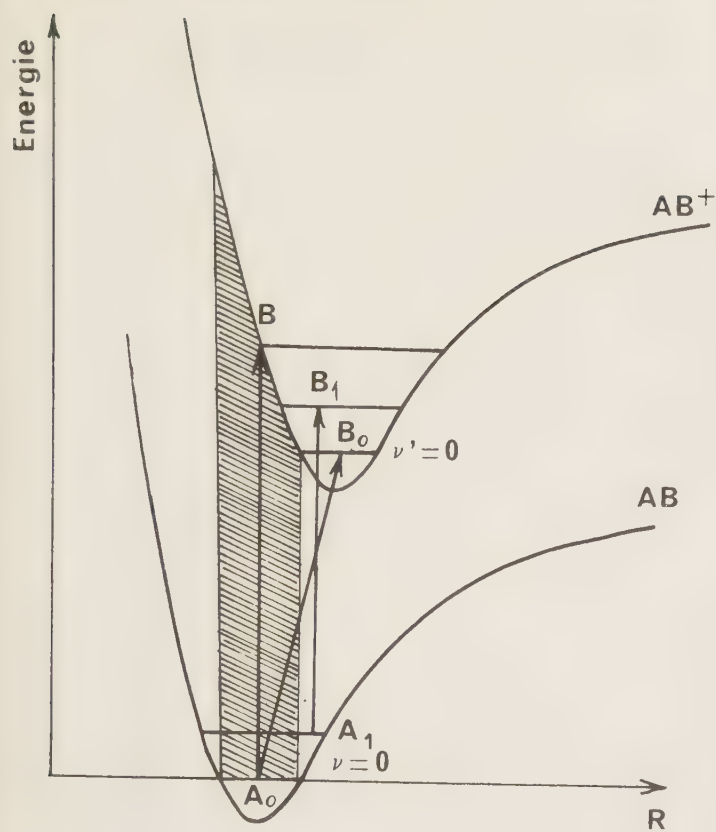


Fig. 2a

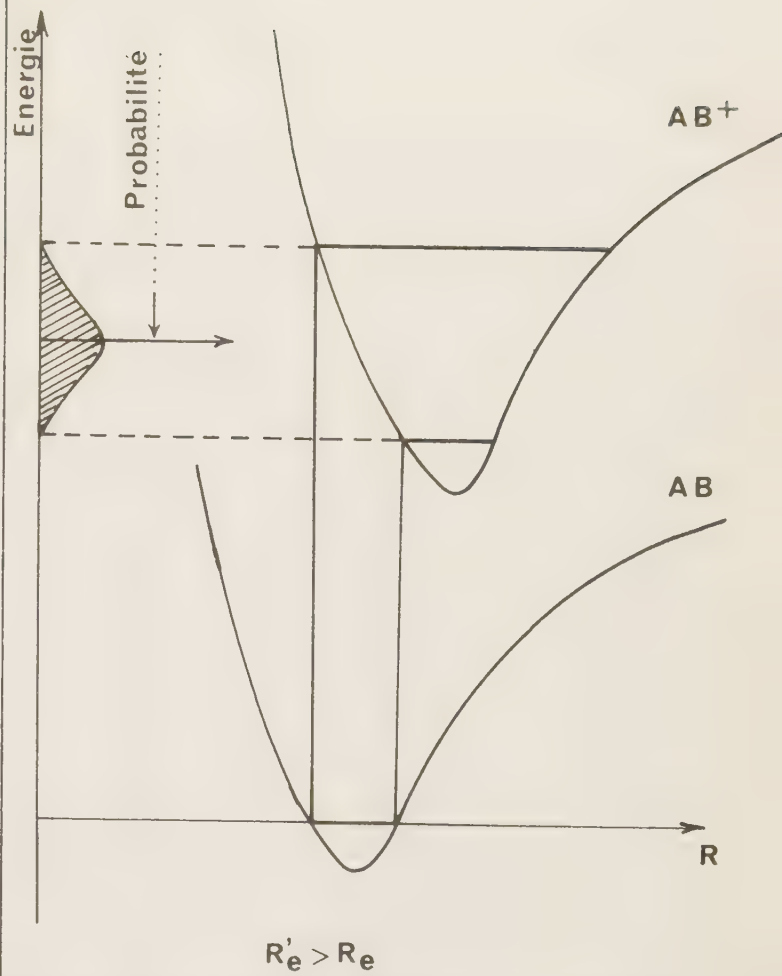


Fig. 2b

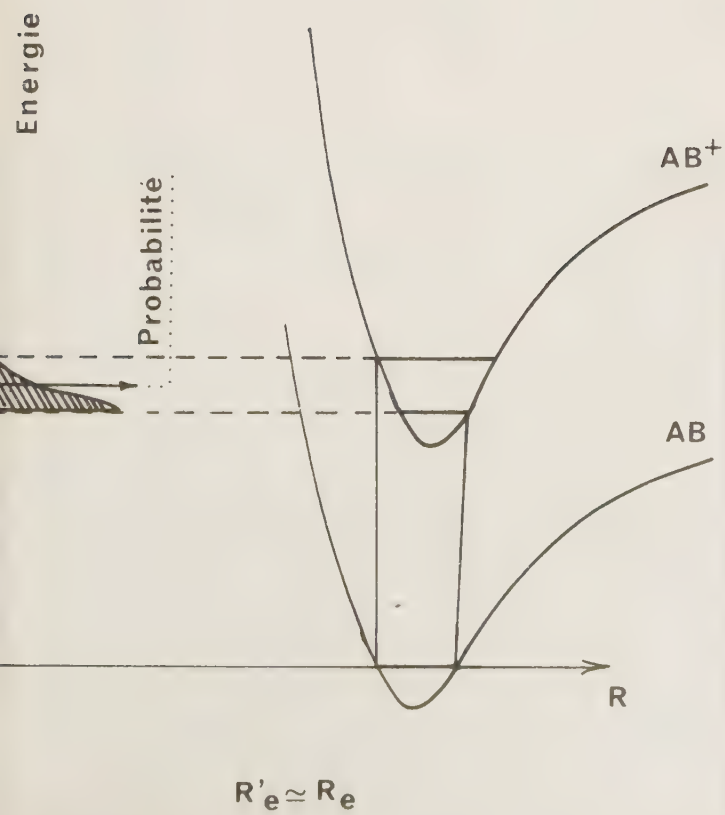


Fig. 2c

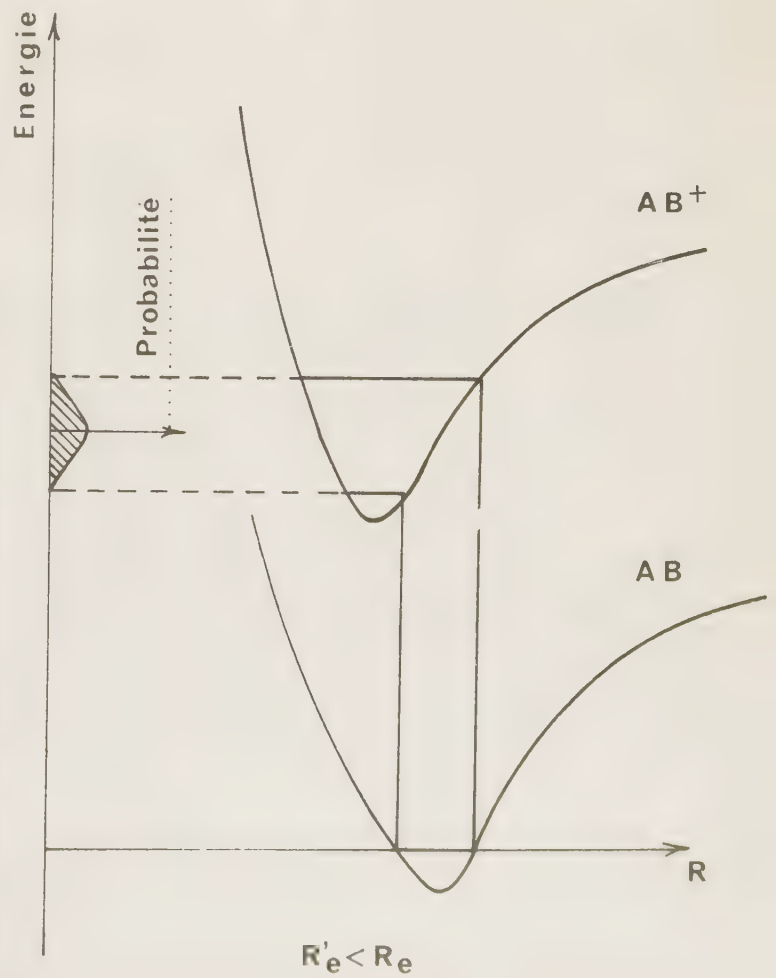




Fig 3

I.1.2. Potentiels d'ionisation

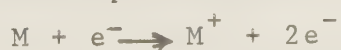
Le premier potentiel d'ionisation (PI) d'un atome ou d'une molécule est défini comme étant l'énergie minimale nécessaire pour amener à l'infini un électron de valence de l'atome ou de la molécule pris dans son état fondamental, l'ion atomique ou moléculaire ainsi formé étant lui aussi dans un état fondamental . Cette transition $0 - 0$ (notée $A_0 B_0$ Figure 1) est encore appelée potentiel d'ionisation adiabatique par opposition au potentiel d'ionisation vertical correspondant, lui, à une transition du type FRANCK-CONDON¹¹ pour les molécules (notée $A_0 B$ figure 1). Ce principe stipule que la transition s'effectue si rapidement en comparaison des mouvements de vibration que la position des noyaux ne varie pratiquement pas au cours de la transition . Ceci revient à dire que parmi les transitions énergétiques possibles, les plus probables sont celles qui affectent le moins les positions des noyaux. On aura donc affaire, en général, à des transitions correspondant à un saut vertical à partir du minimum de la courbe de potentiel vers des niveaux vibrationnels excités de l'ion suivant les valeurs relatives des distances inter-nucléaires de la molécule neutre et de l'ion formé . Pour des molécules diatomiques, figure 1, ces transitions dépendront de la position des minima des courbes de potentiel .

En conséquence, les potentiels d'ionisation déterminés par impact électronique devraient être plus élevés que les potentiels d'ionisation spectroscopiques qui correspondent, par définition, aux transitions $0 - 0$.

I.1.3. Structure fine des courbes d'efficacité d'ionisation au voisinage du seuil

I.1.3.1. Transitions à partir de l'état fondamental de la molécule neutre :

A un processus direct du type :



relatif à une transition de l'état fondamental de la molécule vers un état électronique de l'ion formé correspond, en principe, une courbe d'ionisation linéaire vers le seuil . En fait, ce domaine de la

courbe se décompose souvent en une succession de segments de droite .

Envisageons le cas d'une molécule diatomique : plusieurs possibilités peuvent se présenter suivant la position des minima des courbes de potentiel relatives à la molécule et à l'ion :

- l'ionisation se fait par éjection d'un électron "liant", la distance d'équilibre R'_e pour l'ion est supérieure à la distance d'équilibre R_e pour la molécule (écartement des noyaux) . La transition la plus probable correspond à un nombre quantique de vibration v' élevé et la probabilité d'ionisation s'étend sur un domaine d'énergie important, donc sur un grand nombre de niveaux vibrationnels, figure 2a . La courbe présentera vers le seuil de nombreuses ruptures de pente correspondant à ces transitions .

- $R'_e \simeq R_e$: il y a éjection d'un électron "non liant" sans modification sensible de la distance internucléaire . La probabilité est maximale pour la transition 0 - 0 , figure 2b . La courbe ne présente pratiquement pas de rupture de pente vers le seuil . Le premier potentiel correspond au potentiel d'ionisation adiabatique .

- $R'_e < R_e$: Ce cas correspond à l'éjection d'un électron "antiliant". On peut s'attendre à trouver une courbe présentant des ruptures de pente, cependant moins nombreuses que dans le premier cas pour une même valeur de $|R'_e - R_e|$ par suite de la forme dissymétrique des courbes, figure 2c .

I.1.3.2. Transitions à partir de niveaux excités vibrationnels de la molécule neutre

On peut également envisager des transitions à partir de niveaux excités de la molécule neutre jusqu'à des niveaux excités ou non de l'ion . Ce type de transition verticale A_1B_1 , figure 1, peut alors conduire à une valeur du potentiel d'ionisation inférieure à celle du potentiel d'ionisation adiabatique .

COLLIN¹² envisage de telles transitions dans le cas de molécules telles que CO_2 , CS_2 et calcule à priori l'effet de température sur la structure des courbes d'ionisation près du seuil . Dans le cas du disulfure de carbone, la diminution théorique du potentiel d'ionisation est de 0,01 à 0,015 eV pour un accroissement de température de 125° C (de 200 à 325°C) pour le gaz . Cette variation très faible, est difficile à mettre en évidence expérimentalement .

Des ions ne seront formés en quantité appréciable par de telles transitions que s'il existe dans la vapeur, soumise à l'impact électronique, suffisamment de molécules neutres excitées. On peut envisager une telle éventualité dans le cas des molécules polyatomiques des vapeurs métalliques à haute température, pour lesquelles, la population de certains états excités n'est plus négligeable à partir de 1000°K .

On devra s'attendre à trouver des variations de potentiel d'ionisation plus importantes, de quelques dixièmes d'électrons-volts et par suite, décelables expérimentalement.

Il faudra cependant faire les hypothèses suivantes :

- il existe un équilibre d'excitation dans la région de l'espace où les molécules sont excitées thermiquement
- les états excités ont une durée de vie suffisamment longue (10^{-4}s) pour atteindre la chambre d'ionisation.

I.1.3.3. Transitions à partir de niveaux excités d'un atome

On peut également envisager des transitions à partir d'états excités d'un atome neutre vers des états quelconques de l'ion. A priori, de telles transitions peuvent conduire à un potentiel d'ionisation dont la valeur est inférieure au potentiel adiabatique. En pratique, cependant, la population de ces états est négligeable aux températures de l'expérience pour la plupart des atomes. MANN¹³ a calculé les termes de corrections à apporter à la valeur du potentiel d'ionisation et a montré qu'au voisinage du seuil d'ionisation, la courbe d'ionisation doit être représentée par une série de segments de droite. Cependant, ces corrections sont en général trop faibles pour distinguer nettement sur la courbe des brisures, il apparaît plutôt une trainée dont l'amplitude doit croître avec la température.

I.1.4. Conclusion

En toute rigueur, un processus d'ionisation direct, relatif à un état électronique donné, devrait conduire à une succession de segments de droite sur la courbe d'ionisation dont le nombre et l'amplitude sont conditionnés par les valeurs des facteurs de FRANCK - CONDON. Ceci est valable, non seulement pour l'état fondamental,

mais aussi pour tous les états électroniques excités supérieurs . A chaque nouveau changement de pente dû à un nouvel état électronique, on devrait retrouver cette structure fine . En fait, celle-ci n'a jamais été observée par impact électronique . Ceci est certainement dû à l'existence d'autres processus qui peuvent entrer en compétition avec l'ionisation directe .

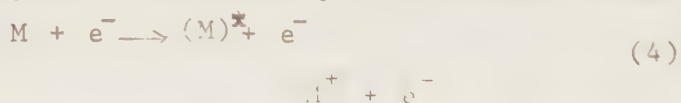
Seules , les structures vibrationnelles, pour des ions dans leur état électronique fondamental, c'est à dire juste au niveau du seuil d'ionisation, ont été observées pour quelques molécules (H_2 par MARMET ¹⁴ , O_2 par FROST et Mc DOWELL ¹⁵)

I.2. L'autoionisation

I.2.1. Définition

Ce phénomène initialement observé en spectroscopie d'absorption ¹⁶ se caractérise par un élargissement et une assymétrie des raies . Il correspond, par exemple pour un atome, à l'excitation d'un électron d'une sous-couche ou à l'excitation simultanée de deux électrons de valence . Cette excitation nécessite une énergie supérieure à celle nécessaire à l'excitation d'un électron de valence . Ces niveaux excités de l'atome neutre convergeant vers un état excité de l'ion, recouvrent en partie le continuum au-dessus de l'état fondamental de l'ion , figure 3 .

Si l'interaction entre cet état discret et le continuum est suffisante (même moment angulaire) il existe alors une probabilité finie pour qu'une transition vers le continuum conduise à un ion par l'éjection d'un électron . Ce processus s'appelle : l'autoionisation . Il peut se résumer par le schéma réactionnel :

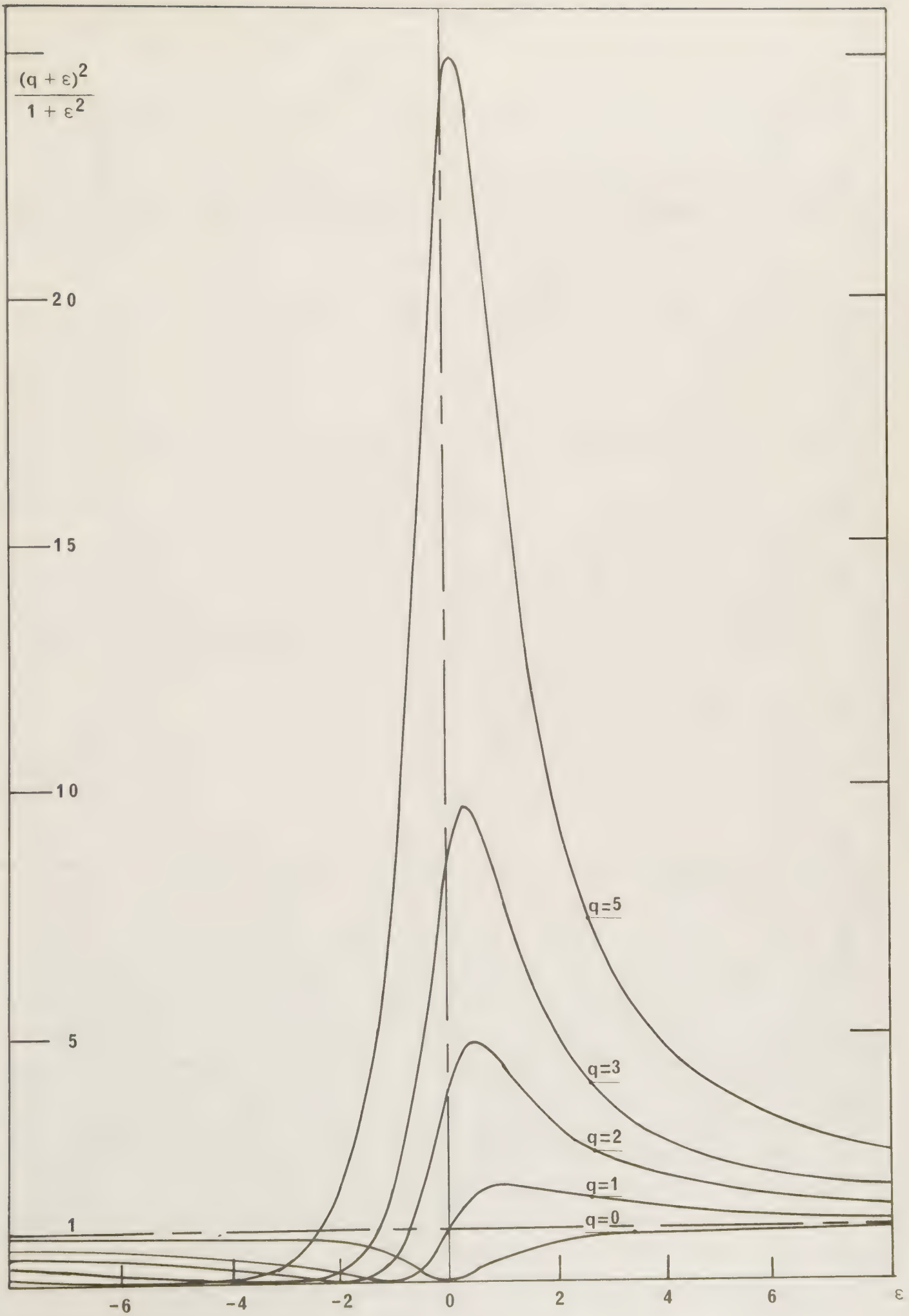


I.2.2. Modes d'excitation - règles de sélection

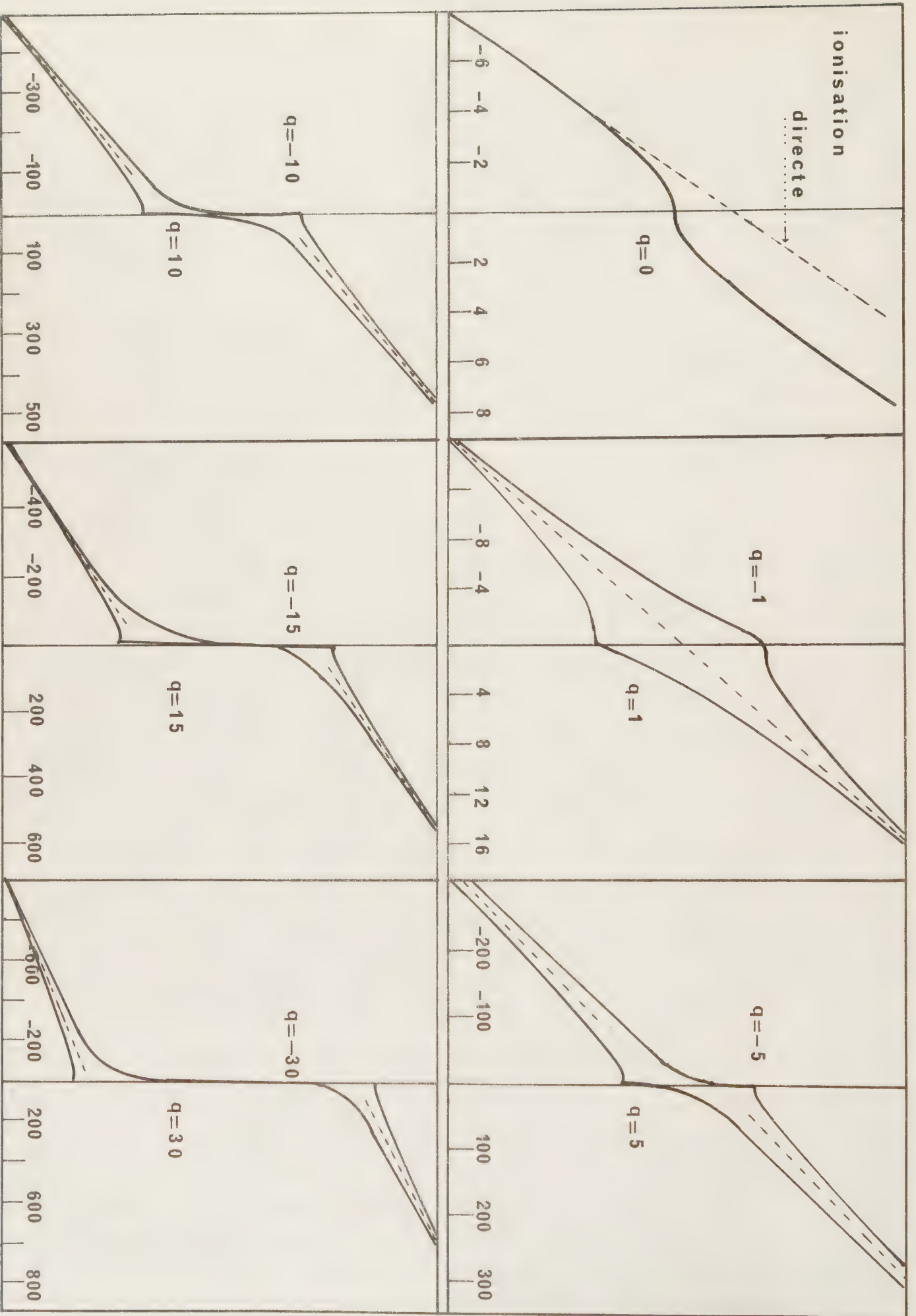
Une transition vers un état excité discret dont l'énergie est supérieure au potentiel d'ionisation peut être induite par différents modes d'excitation :

- double excitation électronique , c'est, par exemple, le cas des niveaux 3P des configurations mp^2 dans le Zinc , le Cadmium et le Mercure.

Fig. 4



Profils des raies d'autoionisation d'après FANO



- Fig 5- Integration des courbes de FANO de la Fig 4

Ces niveaux sont situés énergiquement au-dessus de la limite du spectre normal ms.

- excitation d'un électron d'une couche interne, c'est le processus initial de l'effet Auger qui est un exemple du phénomène plus général qui est l'autoionisation .

Les effets de l'autoionisation sont extrêmement variés et difficiles à prévoir théoriquement . Cependant, les transitions observées ne sont pas quelconques et obéissent à certaines règles de sélection formulées pour la première fois par SHENSTONE¹⁶ en 1931 . Tous les niveaux excités ne présentent pas de propriétés autoionisantes (élargissement des raies) . Ces propriétés sont limitées aux niveaux situés énergiquement au-dessus du seuil d'ionisation le plus bas et qui coïncident avec le continuum des termes normaux d'une série de RYDBERG ayant la même parité et le même moment angulaire total et, pour un couplage RUSSEL-SANDERS , les mêmes valeurs de L et de S . En fait, ces règles¹⁷ ne sont pas strictes et un écart au couplage RUSSEL-SANDERS permet l'observation de niveaux autoionisants avec des valeurs différentes pour L et S .

Nous reviendrons en détail dans le cas du Zn, Cd et Hg , sur ces diverses possibilités .

I.2.3. Considérations théoriques

L'étude théorique des phénomènes d'autoionisation a débuté avec les essais de WENTZEL¹⁸ en 1928 ; elle est poursuivie sur des systèmes atomiques simples comme l'hélium et le lithium . Enfin, les théories de FANO¹⁹ en 1961 puis de FANO et COOPER²⁰ en 1962 conduisent à un traitement direct de l'interaction d'un ou plusieurs niveaux discrets avec un ou plusieurs continuum et peuvent être appliquées à l'analyse quantitative des données expérimentales relatives à l'absorption de photons . En spectroscopie d'absorption, BEUTLER²¹ en 1935 avait observé, avec les gaz inertes, les raies d'autoionisation présentant une asymétrie caractéristique : FANO en a donné une explication théorique, en calculant le profil d'une raie d'absorption . Pour cela, il calcule le rapport des probabilités de transition σ / σ' d'un état initial ϕ_i vers le continuum d'états perturbés ψ_E et

vers le continuum non perturbé ϕ_E

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{|\langle \psi_E | r | \phi_i \rangle|^2}{|\langle \phi_E | r | \phi_i \rangle|^2} = \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \quad (5)$$

où ϵ représente l'énergie réduite du photon incident et q un paramètre appelé "profil de raie".

Les variations de $\frac{\sigma}{\sigma'}$ en fonction de ϵ , pour différentes valeurs de q , donnent des courbes symétriques par rapport à l'axe des ordonnées. Pour des valeurs de $q \gg 1$, le profil de raie se rapproche d'un profil normal de raie d'absorption; au contraire, de faibles valeurs de ce paramètre donnent une forme nettement asymétrique. Pour une raie, le maximum d'absorption a lieu pour $\epsilon = q^{-1}$ et le minimum, nul pour $\epsilon = -q$. Nous voyons, grâce à ces courbes, que l'autoionisation n'est pas un processus simple venant se superposer à l'ionisation directe correspondant au continuum, mais qu'il existe en fait, une interaction entre les deux conduisant à une modification profonde du profil de la courbe de photoionisation.

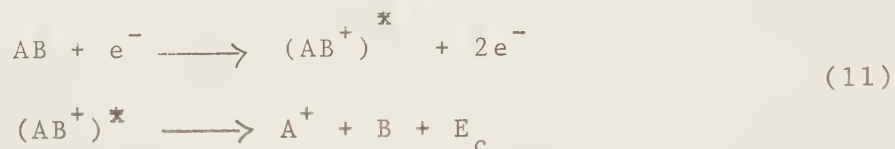
I.2.4. Influence du phénomène d'autoionisation sur la structure des courbes d'ionisation par impact électronique

On peut s'attendre, dans le cas de l'impact électronique, à retrouver une interaction analogue entre le continuum et les états discrets excités, la théorie précédente pouvant encore s'appliquer. Ceci aura pour conséquence une perturbation non négligeable des courbes d'ionisation.

Si on admet que la courbe de photoionisation doit présenter la même structure que la courbe dérivée première, d'après certains auteurs comme MORRISON²², il est possible de prévoir l'incidence d'un processus d'autoionisation sur une courbe. SINOUE²³ a intégré le profil des raies calculé par FANO pour différentes valeurs de q . Nous avons recalculé ces courbes, figure 5. Les formes obtenues sont très variées, elles montrent qu'un processus d'autoionisation se traduit dans tous les cas par un écart à la linéarité sur la courbe, une augmentation, un palier ou une diminution du courant ionique.

Il convient de noter que ces profils peuvent considérablement se compliquer dans le cas de recouvrement de plusieurs processus.

à des niveaux vibrationnels de plus en plus élevés par des transitions verticales , figure 6 . L'énergie d'excitation peut même atteindre la limite de dissociation . Il y a alors apparition d'un ion fragment si l'ion moléculaire est formé , figure 6 , dans un état électronique répulsif (a) ou pour un état attractif (b) au-dessus de la limite de dissociation . Le schéma réactionnel correspondant au processus (7) se décompose ainsi :



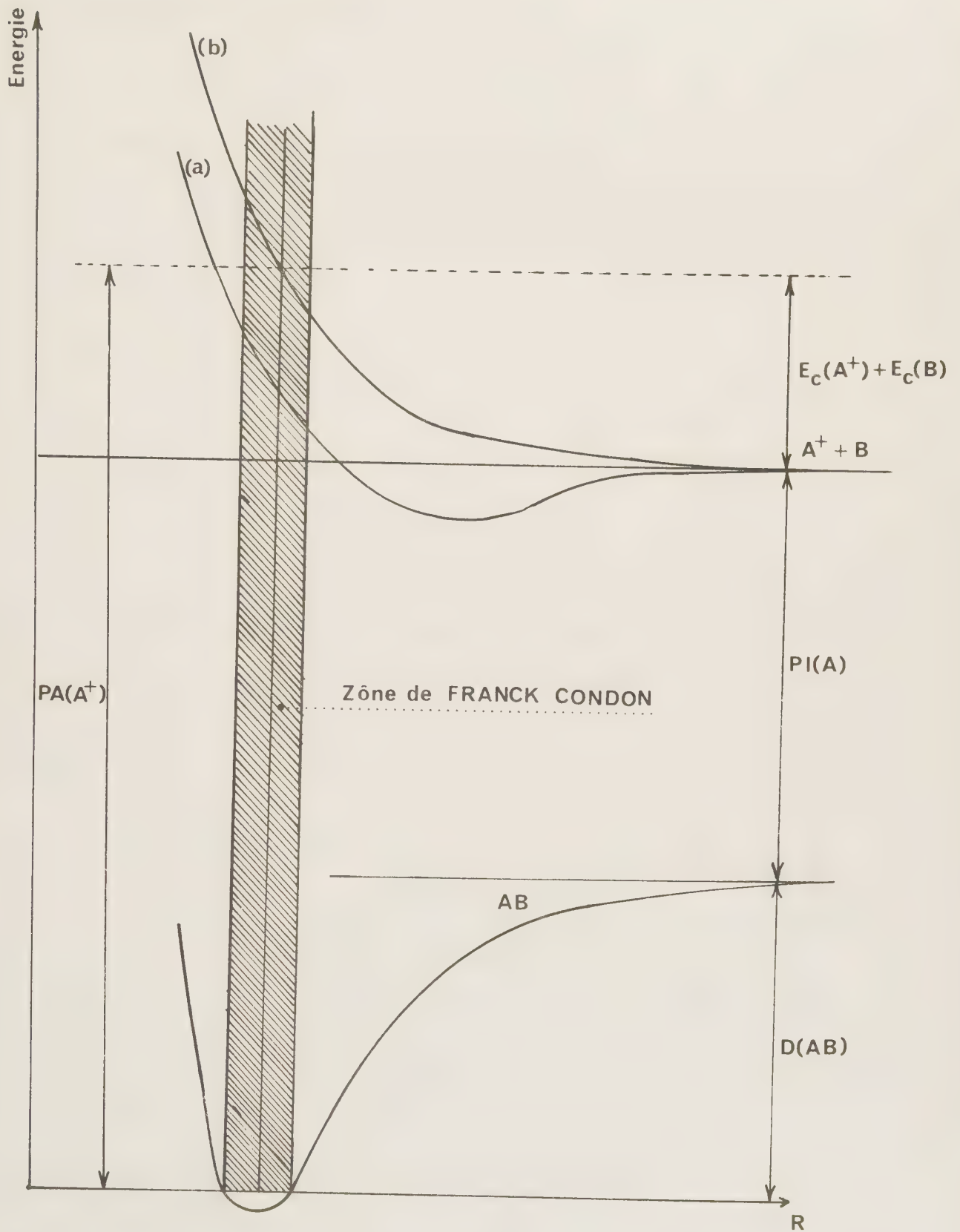
Si l'on admet que toute l'énergie de l'électron est cédée à la molécule, l'excès par rapport au potentiel d'apparition doit se retrouver intégralement soit en énergie d'excitation, soit en énergie cinétique. L'équation thermodynamique relative au processus (11) :

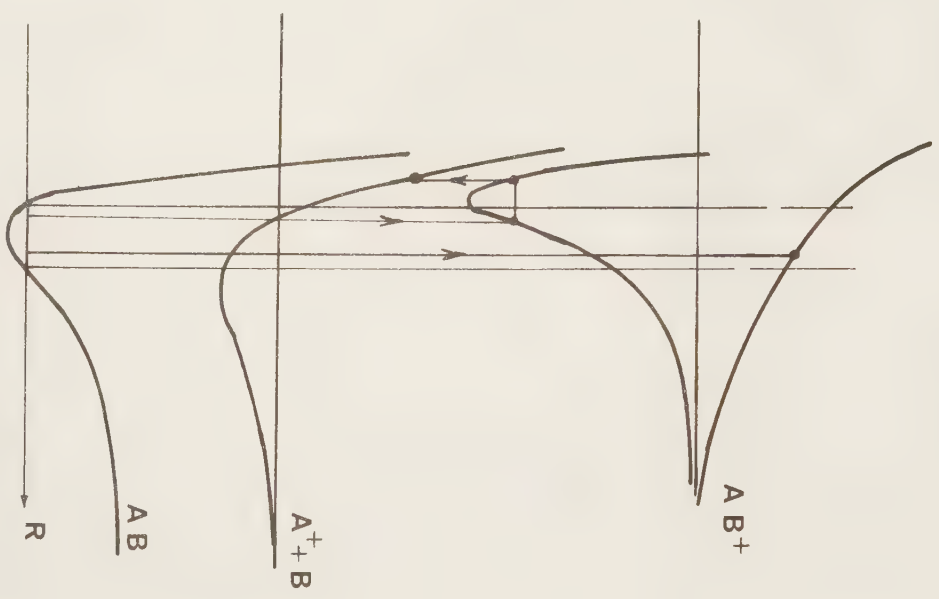
$$P.A (A^+) = D(A - B) + P.I (A^*) + E_A^+ + E_B \quad (12)$$

montre que le potentiel d'apparition de l'ion fragment A^+ est égal à la somme de l'énergie de dissociation de la liaison $A - B$, du potentiel d'ionisation du radical A^* et des énergies totales cinétiques et d'excitation des fragments A^+ et B . Cette énergie est partagée entre les fragments en respectant la conservation de l'impulsion . Une détermination directe de $D(A - B)$ est alors possible à partir du potentiel d'apparition $P.A(A^+)$, pourvu que E_A^+ et E_B soient connues .

La difficulté de cette méthode est l'ignorance, dans la plupart des cas, des énergies E_A^+ et E_B . Cependant, ces énergies sont généralement notablement inférieures à 1 eV et seront le plus souvent négligées dans les calculs . On vérifiera cette hypothèse en comparant les énergies de dissociation obtenues par cette méthode avec les données de la thermodynamique . Cette hypothèse est vérifiée chaque fois que la zone de FRANCK-CONDON autorise la création d'ions sans énergie cinétique initiale, ce qui se produit lorsque les minima des courbes de potentiel sont très voisins pour la molécule et l'ion .

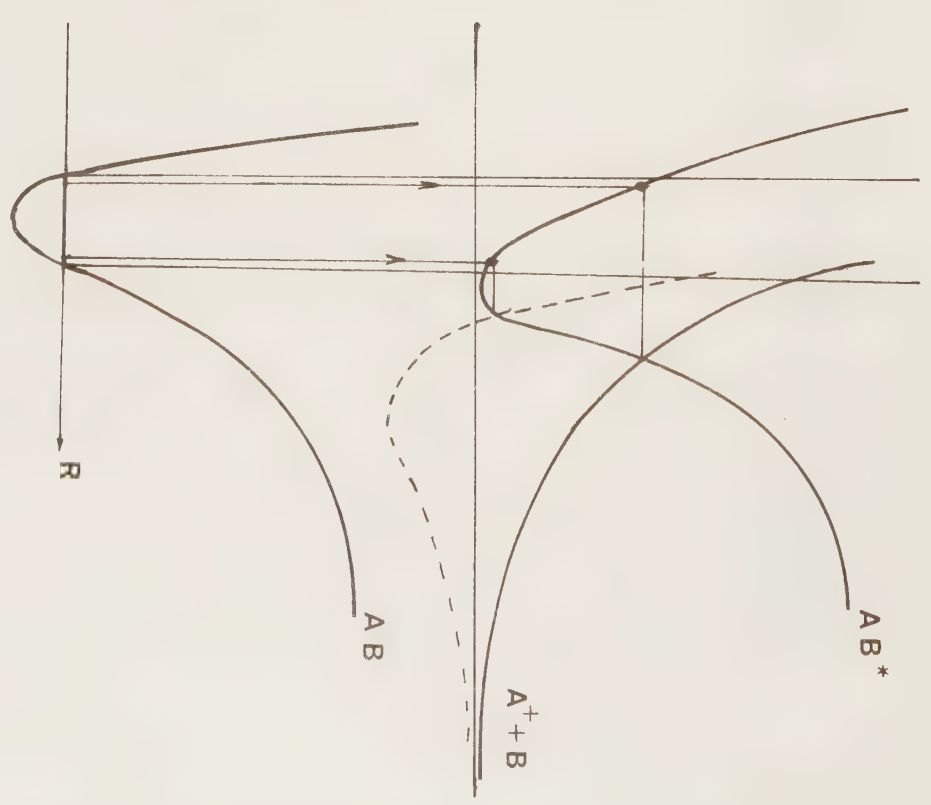
Fig.6





AUTOIONISATION-DISSOCIATIVE

Fig 7



PREDISSOCIATION

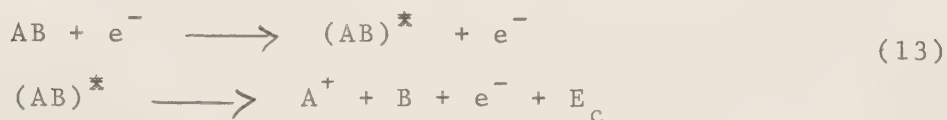
Fig 8

I.3.2. Dissociation par un processus indirect avec formation d'un ion positif

Nous allons définir ici des processus composés ou indirects du type (8) donnant lieu à l'apparition d'un ion par dissociation après une transition intermédiaire vers un état excité neutre de la molécule . Cet état sera, la plupart du temps, instable et donnera lieu à des transitions inverses ramenant la molécule à des états d'énergie inférieure .

I.3.2.1. Autoionisation dissociative

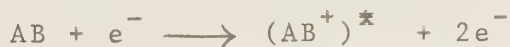
Des ions peuvent apparaître par ionisation indirecte suivant le schéma :



Ce processus est à rapprocher de l'autoionisation pour un atome . C'est un processus d'excitation suivi d'une dissociation . Il peut y avoir passage de l'état excité $(AB)^*$ à l'ion AB^+ suivi de dissociation si les courbes de potentiels sont disposées suivant la figure 7 . NOUNOU²⁴ a montré que l'apparition de l'ion fragment A^+ coïncide souvent avec un point singulier de la courbe d'ionisation de l'ion parent (AB^+) à partir duquel s'est formé ce fragment .

I.3.2.2. Prédissociation

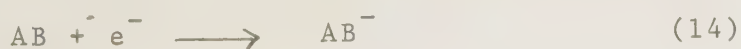
Reprenons le schéma réactionnel (11) :



Nous supposons maintenant , figure 8, que la courbe de potentiel de cet état excité est "coupée" par celle d'un autre état de l'ion AB^+ . Il peut y avoir passage du 1er état électronique au 2ème état électronique de l'ion avec dissociation .

I.3.3. Dissociation avec formation d'un ion négatif

Avant d'envisager ces processus de dissociation, rappelons le processus direct de formation d'un ion négatif :



C'est un processus de capture. On doit noter que les ions moléculaires de ce type sont peu nombreux . Toutefois, il existe une exception classique qui est celle de l'hexafluorure de soufre :



Le potentiel d'ionisation qui s'y rattache est sensiblement nul (0,03 eV d'après FOX²⁵ et coll) . Il est utilisé pour calibrer, près de l'origine, l'échelle des énergies dans l'étude des ions négatifs. Plus généralement, l'ion moléculaire négatif est instable et se décompose .

Deux processus de dissociation avec formation d'ions négatifs (9) et (10) sont fréquemment observés dans les spectres de masse . Le premier, avec le processus de capture déjà cité, apparaît dans les régions de basses énergies ; le deuxième avec formation d'une paire d'ions apparaît, au contraire, dans les régions de plus hautes énergies (> 10 eV) .

Les potentiels d'apparition des ions A^- correspondant respectivement aux réactions (9) et (10) sont :

$$PA_1(A^-) = D(A - B) - AE(A) + E_{C1} \quad (15)$$

$$PA_2(A^-) = PA(B^+) = D(A - B) + PI(B) - AE(A) + E_{C2} \quad (16)$$

$D(A - B)$: énergie de dissociation de AB

$AE(A)$: affinité électronique de A

E_{C1}, E_{C2} : énergies cinétiques et d'excitation en excès

Pour le 2ème processus : $PA(B^+) = PA(A^-)$, cette égalité permet en principe de détecter aisément sur les courbes d'ionisation relatives aux ions B^+ et A^- ce processus de formation d'une paire d'ions

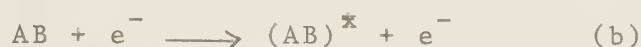
I.4. Compétition entre les processus d'ionisation directs et composés

Nous avons examiné dans la première partie de ce chapitre les mécanismes essentiels qui conduisent à l'ionisation : ionisation directe, autoionisation , ionisation dissociative .

Il faudrait connaître l'importance théorique de chacun d'eux et sa contribution à l'ionisation totale avant d'entreprendre toute interprétation des courbes d'efficacité d'ionisation. La complexité des phénomènes est telle que cette question est restée, pour le moment, pratiquement sans réponse sur le plan théorique.

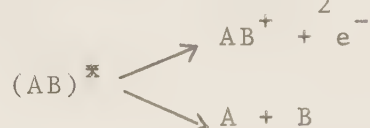
D'après BERKOWITZ²⁶, le phénomène de l'autoionisation devrait jouer un rôle important au voisinage du seuil d'ionisation.

De son côté, PLATZMANN²⁷ envisage une compétition entre les deux processus :



Pi étant la probabilité pour réaliser le processus (a), et (1 - Pi) celle pour réaliser le processus (b)

A partir de l'état excité $(AB)^*$ on peut avoir formation soit, d'un ion avec un taux de formation égal à k_1 , soit, d'une particule neutre avec un taux k_2 .



On peut définir l'efficacité d'ionisation η comme suit :

$$\eta = \frac{\text{probabilité de formation d'un ion}}{\text{probabilité d'absorption d'un électron}}$$

d'où

$$\eta = Pi + (1 - Pi) \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

$$\text{si } k_2 \ll k_1 \quad \eta \rightarrow 1$$

$$\text{si } k_2 \gg k_1 \quad \eta \simeq Pi$$

JESSE et PLATZMANN²⁸ ont montré que Pi était, en général, très inférieure à l'unité. En comparant les valeurs expérimentales de η pour divers modes d'excitation (photons, collision avec particules neutres), ils concluent qu'au voisinage du seuil d'ionisation, l'ionisation est due à des processus indirects rejoignant par là l'opinion de BERKOWITZ. L'ionisation indirecte pourrait donc jouer un rôle important sans pour cela être prépondérante.

Nous essayerons, en fait, de déduire de la structure des courbes d'efficacité d'ionisation l'importance de chacun de ces processus en s'aidant pour cela des résultats obtenus en photoionisation ou en émission photoélectronique .

II. DONNEES THERMODYNAMIQUES

La combinaison d'une cellule de Knudsen et d'un spectromètre de masse permet l'étude aisée des propriétés physico-chimiques des vapeurs métalliques à haute température et la mesure des grandeurs thermodynamiques fondamentales de leurs réactions en phase gazeuse . Nous allons rappeler les principales propriétés d'une cellule de Knudsen, la détermination des pressions de vapeur par la mesure des courants ioniques et enfin, brièvement, les résultats thermodynamiques indispensables au calcul des enthalpies de réaction.

Nous comparerons ensuite la méthode de calcul des énergies de dissociation à partir des pressions partielles à celle exposée dans la première partie de ce chapitre .

II.1. Intérêt du couplage cellule de Knudsen - spectromètre de masse

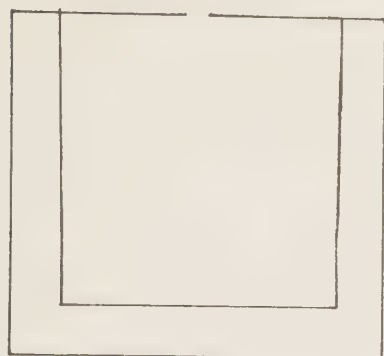
II.1.1. Relation de Knudsen

Une cellule de Knudsen idéale est une enceinte close percée d'un trou de très petit diamètre par rapport aux dimensions de l'enceinte . Cette ouverture est supposée être infiniment mince ; la figure 9a représente un profil idéal pour une telle cellule .

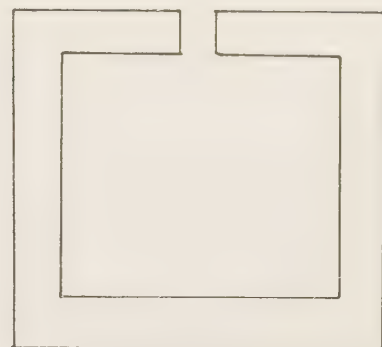
La méthode d'effusion de Knudsen²⁹ est fondée sur la théorie cinétique des gaz dilués qui stipule que le flux moléculaire à la limite peut être considéré comme un gaz en équilibre . La pression de vapeur dans la cellule est alors donnée par la relation de Knudsen :

$$P = \frac{1}{A_0} \frac{dw}{dt} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \quad (17)$$

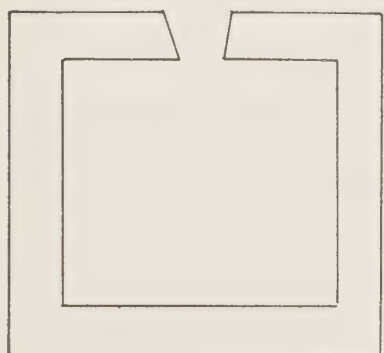
Profils théoriques et réels d'une cellule de KNUDSEN



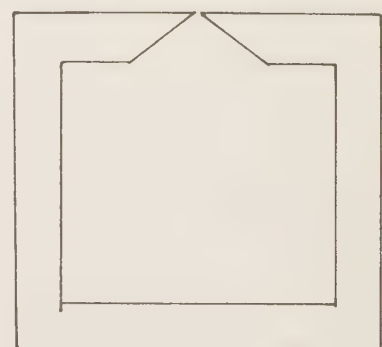
a



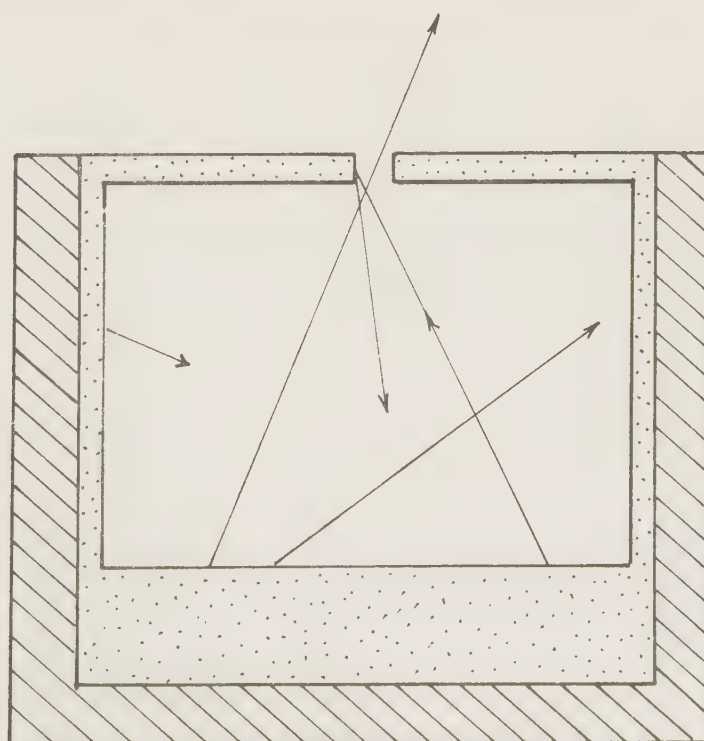
b



c



d



e

Fig 9

où A_0 désigne l'aire de l'orifice d'effusion
 $\frac{dw}{dt}$ est la perte de masse par unité de temps
 m est la masse d'une molécule dans la vapeur
 k est la constante de Boltzmann
 T est la température absolue de la cellule .

Cette relation est très utilisée pour la détermination des pressions de vapeur en thermodynamique .

Les mesures de perte de masse peuvent se faire par diverses techniques : pesée en début et fin d'expérience de la cellule, pesée en continu au cours de l'évaporation, mesure du couple de torsion dans le cas d'une double cellule , etc ..

II.1.2. Relation courant ionique - pression dans la cellule

La méthode d'effusion de Knudsen donne d'excellents résultats lorsque la composition et la masse molaire de la phase vapeur sont connues . Dans le cas contraire, la méthode ne donne qu'une mesure approchée de la pression totale en fonction de la température .

L'intérêt du couplage cellule de Knudsen - Spectromètre de masse est que ce dispositif permet à tout instant, une analyse quantitative de la phase vapeur, à condition d'établir une relation entre la pression partielle d'une espèce dans la cellule et le courant ionique qui lui correspond . Le nombre de particules ϕ' qui traverse une surface unité de la zone de collision par unité de temps dans la source d'ionisation dépend du nombre de particules ϕ_0 émis par la cellule par unité de temps et de la géométrie cellule de Knudsen - chambre d'ionisation .

$$\phi' = \beta \phi_0 \quad (18)$$

$$\text{avec } \phi_0 = \frac{PA_0}{\sqrt{2 \pi m k T}} \quad (19)$$

En explicitant la constante k de la relation (2) on obtient :

$$I_M^+ = I^- \cdot L^- \cdot N_M \cdot f_M \cdot \gamma_M \cdot \sigma_M (E - E_I) \quad (20)$$

où

- I^- est le courant électronique maintenu constant
- L^- est la longueur effective du parcours des électrons dans la zone de collision
- N_M est la densité de particules M dans cette même zone
- f_M est un facteur d'appareil exprimant la fraction des ions produits dans la source transmise au collecteur
- γ_M est l'efficacité du multiplicateur d'électrons secondaires .

Nous allons exprimer N_M pour un faisceau moléculaire croisé avec le faisceau électronique

$$N_M = \phi' / \bar{V}_M \quad (21)$$

où $\bar{V}_M$ est la vitesse quadratique moyenne des particules du faisceau.

$$\text{La relation : } \frac{1}{2} m_M \bar{V}_M^2 = \frac{1}{2} kT \quad (22)$$

compte tenu de (19) donne :

$$N_M = K_1 \frac{P}{T} \quad (23)$$

$$\text{avec } K_1 = \frac{\beta A_o}{k \sqrt{2 \pi}} \quad (24)$$

en portant cette valeur N_M dans la relation (20) et en regroupant les constantes, on obtient :

$$P_M = \frac{K_2 I_M^+ T}{\sigma_M \gamma_M (E - EI)} \quad (25)$$

K_2 est un facteur englobant toutes les constantes indépendantes de la nature de l'ion . On suppose entre autres que les coefficients de transmission cellule de Knudsen - source d'ions, source d'ions - analyseur sont indépendants de la masse de l'ion .

II.1.3. Discussion

On peut se demander si la relation établie précédemment est d'une application aisée .

En fait, il n'en est rien ; cette relation appliquée sans précaution peut conduire à des résultats erronés. Examinons successivement les facteurs de correction intervenant dans l'utilisation d'une

cellule de Knudsen non idéale ainsi que les facteurs σ_M et γ_M de la relation (25) .

II.2.3.1. Facteurs de correction relatifs à une cellule de Knudsen non idéale

La relation (17) a été établie pour une cellule idéale, c'est-à-dire , possédant un orifice infiniment mince et suffisamment petit pour que l'équilibre thermodynamique ne soit pas perturbé et que les particules ayant quitté la cellule n'aient qu'une probabilité négligeable d'y retourner . Pour une cellule idéale, on suppose que la perte de masse est uniquement une perte en phase vapeur, que la cellule et son contenu sont isothermes et que la distribution des particules à la sortie obéit à une loi en cosinus.

Un orifice infiniment mince suppose que les collisions avec ses bords sont négligeables et qu'il n'y a pas de collision inter-particules au passage de l'orifice . On ne peut, en fait, réaliser une ouverture d'épaisseur infiniment mince et pour tenir compte des profils réels , figures 9 b, c , d , on doit introduire un facteur de correction .

Facteurs de CLAUSING

CLAUSING³⁰ , DUNHAM³¹ ont étudié les conditions d'effusion d'une cellule réelle et l'influence de la géométrie de l'orifice (canal cylindrique, conique, etc ..). Des molécules viennent frapper les parois de l'orifice et ont une probabilité finie pour retourner à l'intérieur de la cellule après une ou plusieurs réflexions , figure 9 e . Le flux sortant de la cellule diminue et l'application de la relation de Knudsen conduit à des pressions trop basses . CLAUSING a réécrit cette relation avec une probabilité de transmission K_e fonction de la géométrie de l'orifice et appelée "facteurs de CLAUSING"

$$P = \frac{1}{K_e A_o} \frac{dW}{dt} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}$$

Ces facteurs K_e ont été calculés pour des orifices de différentes formes , figure 9 : cylindrique (b) , conique (c) , en lame de couteau (d) ; ce dernier se rapproche le mieux de l'orifice idéal.

Coefficient d'évaporation et de condensation

La cellule de Knudsen, par suite de la perte continue de vapeur par l'orifice n'est pas réellement un système en équilibre. Si la pression de vapeur saturante n'est pas maintenue dans la cellule, la pression calculée (P_{cal}) est inférieure à la pression à l'équilibre (P_{eq}). Ceci se produit si le taux d'évaporation est inférieur au taux d'effusion idéal ; c'est à dire si la forme moléculaire de la vapeur est différente de celle du solide (Sb_4 , As_4 , AlO au dessus de $Al_2O_3(s)$ ou si plusieurs espèces dans la vapeur sont présentes .

CATER⁵ a montré que :

$$P_{eq} = P_{cal} \left(1 + \frac{A}{\alpha A_s} \right)$$

A = surface d'effusion

A_s = surface d'évaporation et de condensation

α = coefficient de condensation ou d'évaporation

$$\text{Si } \frac{A}{\alpha A_s} \ll 1, \quad P_{eq} \approx P_{cal}$$

en général, α est voisin de l'unité, ce qui conduit à prendre $\frac{A}{A_s} \ll 1$.

Toutefois, α peut être très inférieur à l'unité si les molécules ont une structure très différente en phase vapeur et en phase solide .

Phénomène de migration

WINTERBOTTON et coll³² ont montré que des molécules qui se condensent près de l'orifice peuvent migrer le long de celui-ci et se réévaporer à partir de la surface externe . Ce phénomène a été observé avec l'uranium, l'aluminium, dans des creusets en graphite ou tantale. L'utilisation d'un creuset ou d'une cellule en matériau réfractaire résoud, en général, le problème . De plus, ce défaut peut être facilement détecté dans un spectromètre de masse .

Domaine de pression . Limite de la méthode de Knudsen

S'il n'existe pas de limite du côté des basses pressions si ce n'est la sensibilité des appareils détecteurs, il existe par contre une limite supérieure : la pression doit être assez faible pour que l'on reste en région moléculaire ; dans le cas contraire, des

collisions peuvent apparaître entre molécules dans le conduit d'orifice. Lorsque la longueur du libre parcours moyen dans le gaz approche du diamètre de l'orifice d'effusion, les interactions deviennent importantes, la pression augmente et l'on passe insensiblement du régime moléculaire au régime visqueux.

On estime³³, en général, que la limite supérieure à ne pas dépasser est donnée par $\lambda/d \geq 10$ où λ est le libre parcours moyen dans le gaz et d le diamètre de l'orifice d'effusion.

II.1.3.2. Signification des facteurs σ_M et γ_M

Nous avons vu que σ_M est une constante indépendante de l'énergie pour une particule : c'est la section efficace d'ionisation, qui n'est, en général, pas connue en valeur absolue. OTVOS et STEVENSON³⁴ ont calculé les sections efficaces relatives pour un grand nombre d'éléments et ont, en outre, admis que les sections efficaces moléculaires étaient en première approximation la somme des sections efficaces atomiques des constituants. En général, la connaissance des valeurs relatives des facteurs σ_M est suffisante.

Le détecteur utilisé est un multiplicateur d'électrons dont le rôle est de transformer un faisceau d'ions en faisceau d'électrons beaucoup plus intense. INGRAM et coll³⁵ ont montré que la réponse du multiplicateur dépendait de nombreux facteurs.

Dans les conditions normales d'utilisation (accélération sous tension constante des ions), la correction la plus couramment utilisée est basée, pour la discrimination en masse du multiplicateur sur l'hypothèse que des ions d'égales vitesses produisent le même nombre d'électrons :

$$\left(\frac{I_1^+}{I_2^+} \right)_{\text{vrai}} = \left(\frac{I_1^+}{I_2^+} \right)_{\text{mesuré}} \sqrt{\frac{M_1^+}{M_2^+}} \quad (26)$$

M étant le nombre de masse de l'ion avec $M_1 > M_2$.

Cette correction est une approximation assez grossière, ainsi une vérification expérimentale sur les ions polyatomiques du bismuth nous a conduit à des résultats quelque peu en désaccord avec cette relation.

TABLEAU I

Discrimination en masse du détecteur
d'ions

$\left(\frac{I_1^+}{I_2^+} \right)_{\text{vrai}} = \left(\frac{I_1^+}{I_2^+} \right)_{\text{mesuré}} \cdot \Gamma$	Γ mesuré	Γ calculé
$\frac{Bi_4}{Bi}$	2,04	2
$\frac{Bi_3}{Bi}$	2,02	1,732
$\frac{Bi_2}{Bi}$	1,24	1,414
$\frac{Bi_4}{Bi_2}$	1,64	1,414
$\frac{Bi_4}{Bi_3}$	0,93	1,15
$\frac{Bi_3}{Bi_2}$	1,63	1,22

Dans le tableau I sont comparés les coefficients
calculés :

$$\Gamma_{\text{cal}} = \sqrt{\frac{M_1^+}{M_2^+}}$$

à ceux déduits de mesures de courant ionique avec et sans multi-
plicateur .

II.1.3.3. Calcul de la constante K_2 - Etalonnage de la cellule de
Knudsen

Pour éviter le calcul de la constante d'appareil K_2
dans la relation (25), on procède, en général, à un calibrage à
l'aide d'un élément dont la pression est connue en fonction de la
température . La valeur de la pression absolue de chaque espèce

peut être alors déterminée par l'équation :

$$P_i = I_i^+ T_i \left(\frac{P_s}{I_s^+ T_s} \right) \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_i} \right) \left(\frac{\gamma_s}{\gamma_i} \right) \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_i} \right) \quad (27)$$

en faisant le rapport des pressions du corps inconnu (i) et du corps étalon (s)

Cette relation nécessite la connaissance des valeurs relatives des sections efficaces d'ionisation, du rapport $\frac{\gamma_s}{\gamma_i}$ calculé par la relation (26) ou mesuré ; elle ne nécessite pas explicitement le calcul de la constante K_2 dans la relation (25). Elle implique cependant que cette constante soit indépendante de la pression, de la température, de la nature de l'ion et du temps entre la mesure des courants ioniques I_s^+ et I_i^+ .

Il faut également admettre que les facteurs de correction relatifs à une cellule réelle dont il n'a pas été tenu compte dans K_2 sont indépendants des variables ci-dessus indiquées en supposant que la condition de jet moléculaire ($\lambda/d \gg 10$) est toujours remplie. Nous avons vu que K_2 est un facteur d'appareil, il est donc en général, difficile de le maintenir rigoureusement constant dans le temps entre des mesures de I_s^+ et I_i^+ . On devra donc envisager une mesure simultanée de ces courants. Cependant, cette mesure ne peut être faite, en général avec une cellule simple par suite de l'impossibilité d'introduire ensemble le corps étalon et l'échantillon, elle n'est concevable qu'avec deux cellules de Knudsen montées en parallèle, d'où la difficulté de la méthode.

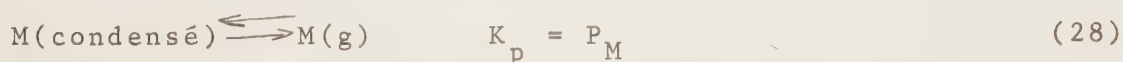
De nombreuses autres méthodes d'étalonnage ont été proposées parmi lesquelles on peut citer par ordre d'importance décroissant⁶ :

- la vaporisation d'une masse connue d'une substance étalon
- la vaporisation d'une masse connue de la substance sur laquelle on travaille
- l'utilisation du rapport $\frac{X^+}{X^+}$ à condition que la variation d'enthalpie libre standard ΔG^0 de la² réaction de dissociation soit connue.

II.2. Utilisation des données de pression dans le calcul des enthalpies de réaction .

II.2.1. Calcul des enthalpies de réactions

Les pressions mises en jeu sont toujours très faibles et les vapeurs peuvent être assimilées à des gaz parfaits . La connaissance des pressions partielles permet alors le calcul des constantes d'équilibre des réactions chimiques intervenant dans la cellule . On a le plus souvent affaire à 2 types de réaction :



Le calcul des enthalpies de réaction peut s'effectuer de deux façons différentes :

II.2.1.1. Méthode dite de la 2ème loi

C'est une application directe de la loi de VAN'T HOFF

$$\frac{d}{dT} (\text{Log } K_p) = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$\text{où } \frac{d(\text{Log } K_p)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{\Delta H^0}{R} \quad (30)$$

Si l'on trace la courbe $\text{Log } K_p$ en fonction de $\frac{1}{T}$, la pente en un point fournit la valeur $\frac{-\Delta H^0}{R}$ de la réaction correspondant au point considéré . Si dans le domaine de la température considéré ΔH^0 est constant, la courbe obtenue sera une droite ; généralement, ΔH^0 varie lentement avec la température et les résultats expérimentaux conduisent à une variation linéaire avec une bonne approximation .

Avec cette méthode, si on ne s'intéresse qu'aux enthalpies et non aux valeurs absolues des constantes d'équilibre K_p , il n'est pas nécessaire de convertir les courants ioniques en pressions, en effet :

d'après (25), K_p est proportionnel à $K(I^+)$

$$K_p = C K(I^+) = C \cdot \frac{(I_A^+)^T \cdot (I_B^+)^T}{(I_{AB}^+)^T} \quad (31)$$

où $\text{Log } K(I^+) = \log K_p - \log C$

La pente de la droite ainsi obtenue donnera encore $\frac{-\Delta H^0}{R}$. Cette droite sera translatée parallèlement à elle-même de $\log C$; l'abscisse à l'origine qui représente dans l'écriture initiale la variation d'entropie n'a plus ici de signification.

II.2.1.2. Méthode dite de la 3ème loi

La méthode est basée sur la connaissance de l'entropie absolue des réactants, ce qui justifie l'appellation de 3ème loi. Elle permet le calcul de l'enthalpie d'une réaction pour chaque température T , les valeurs de K_p et de la fonction énergie libre pour les produits et les réactifs étant connues à cette température

$$\frac{\Delta H_{\text{ref}}^0}{T} = -R \log K_p - \Delta (f.e.f_T) \quad (32)$$

où $(f.e.f_T)$ représente la variation de la fonction d'énergie libre de la réaction à la température T .

En général cette méthode conduit à de meilleurs résultats particulièrement pour les réactions de dissociation comme l'ont montré de nombreux auteurs ³⁶.

Elle est cependant d'un emploi plus difficile car elle nécessite :

- la connaissance de K_p , ce qui implique la détermination du facteur de proportionnalité entre le courant ionique et la pression
- l'évaluation des fonctions énergie libre qui ne sont en général pas connues pour les molécules. Il faut alors, pour leur calcul, utiliser les relations de la thermodynamique statistique, ce qui implique de connaître des données spectroscopiques sur les molécules (fréquences de vibration, longueur des liaisons)

II.2.2. Energies de dissociation

Nous indiquerons deux méthodes de calcul fondées l'une et l'autre sur la 3ème loi, la première ne fait appel qu'à des notions de thermodynamique classique et nécessite peu de données sur la molécule, la deuxième utilise la thermodynamique statistique.

II.2.2.1. Traitement classique

Reprenons la relation (25)

$$p = \frac{K I^+ T}{\sigma \gamma (E - EI)} = \frac{K I^+ T}{C}$$

et calculons la constante d'équilibre (K_{eq}) pour la réaction (29)

$$\frac{P(A)}{P(AB)} = \frac{I^+(A)}{I^+(AB)} \frac{C(AB)}{C(A)} \quad (33)$$

$$K_{eq} = \left[\frac{I^+(A)}{I^+(AB)} \frac{C(AB)}{C(A)} \right] P(B) \quad (34)$$

Désignons par D_o^0 l'énergie de dissociation de la molécule AB. En vertu de la 3ème loi nous pouvons écrire

$$D_o^0 = -RT \log K_{eq} - T \Delta \left[\frac{G_T^0 - H_o^0}{T} \right] \quad (35)$$

On peut alors calculer D_o^0 en remplaçant K_{eq} par sa valeur (34) exprimée en fonction de la pression d'un élément et du rapport des courants ioniques.

Outre la difficulté déjà signalée pour le calcul de $C = \sigma \cdot \gamma \cdot (E - EI)$, une deuxième difficulté rencontrée se situe dans le calcul de la variation d'énergie libre. Si cette grandeur ne peut être atteinte par des données simples de thermodynamique on est alors obligé d'évaluer, pour son calcul, les mêmes paramètres que dans la méthode ci-dessous.

II.2.2.2. Traitement statistique

Soit Q la fonction de partition globale pour une molécule et D_o^0 la variation d'énergie dans la réaction (29) à 0°K, c'est-à-dire l'énergie de dissociation de la molécule AB (tous les constituants demeurant gazeux). On démontre, par application de la 3ème loi que :

$$\frac{D_o^0}{RT} = -\log K_{eq} + \log \frac{Q(A) \cdot Q(B)}{Q(AB)} \frac{1}{N_o} \quad (36)$$

N_o étant le nombre d'Avogadro.

En remplaçant K_{eq} par sa valeur calculée dans la relation

(34) , on obtient de bons résultats pour le calcul de D_0^0 ; les fonctions de partition doivent alors être évaluées avec précision .

II.3. Conclusion

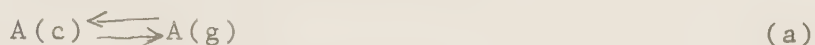
Nous venons de montrer, dans la 2ème partie de ce chapitre que l'association d'une cellule de Knudsen à un spectromètre de masse permet de déterminer les enthalpies de réaction et les énergies de dissociation des vapeurs à haute température . La Spectrométrie de Masse dans ce domaine a l'avantage, par rapport aux méthodes classiques d'effusion de donner une analyse de la phase vapeur . Elle permet de connaître l'évolution des pressions partielles avec la température . Cependant cette méthode, comme toute méthode physique , a ses limites .

II.3.1. Problème de la fragmentation

La Principale difficulté est l'évaluation exacte de l'intensité du courant ionique relatif à une espèce .

Sous impact électronique, de nombreux phénomènes de fragmentation peuvent apparaître dans la source d'ionisation et compliquer considérablement le spectre de masse .

Considérons les réactions :



Pour la mesure de l'enthalpie de la réaction (a) , seul le courant ionique relatif à (b) doit être pris en compte . La contribution ionique de (c) doit être éliminée ; si les constantes de quasi-équilibre relatives aux réactions (b) et (c) sont connues, le calcul des intensités relatives des ions parents et fragments est possible.

Pour de petites molécules, ces calculs sont difficiles et la plupart du temps on a recours à d'autres méthodes pour évaluer l'intensité ionique relative à (b) :

- l'énergie des électrons ionisants est fixée à une valeur telle que toute fragmentation soit impossible . A priori , cette méthode semble idéale, mais hélas, elle n'est pas toujours applicable . Les spectres

doivent être enregistrés avec des énergies de l'ordre de 10 eV, ce qui diminue considérablement la sensibilité . Cette méthode a été appliquée par BOERBOOM ³⁷ pour l'étude de Sb_2 .

- le spectre de masse est enregistré avec une énergie des électrons ionisants de 70 eV environ . Des corrections sont alors nécessaires pour les sections efficaces d'ionisation . KOHL ³⁸ utilise des corrections plus ou moins empiriques pour l'étude de la vapeur de Bismuth. BERKOWITZ ³⁹, dans l'étude des molécules polyatomiques du sélénium, utilise, pour le calcul des constantes d'équilibre des réactions , uniquement les courants ioniques correspondant à des molécules parents identifiées sans ambiguïté. C'est la méthode la plus sûre

II.3.2. Sensibilité

Si une espèce est en très faible quantité dans la vapeur, la précision sur le courant ionique correspondant à celle-ci est mauvaise. Le résultat est entaché d'une erreur d'autant plus importante que la fragmentation contribue d'une manière prépondérante à l'intensité ionique .

La détermination des énergies de dissociation à l'aide des courbes d'efficacité d'ionisation exposée dans la 1ère partie de ce chapitre ne présente pas ces difficultés car on ne recherche pas dans cette méthode une relation entre courant ionique et pression . Cette méthode donne de bons résultats, comme nous le montrerons à propos des molécules polyatomiques de l'antimoine ; elle permet le calcul des énergies de dissociation d'une part pour des espèces en quantité très faible dans la vapeur, d'autre part lorsque de nombreux phénomènes de fragmentation sont présents : deux cas où les méthodes thermodynamiques classiques sont d'un emploi difficile .

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION
ET DU CHAPITRE I

- - - - -

1. W.A. CHUPKA et M.G. INGHAM, J. Chem. Phys., 59 (1955) 100
2. M.G. INGHAM et J. DROWART, Mass Spectrometry Applied to High Temperature Chemistry. Proceedings of the Int. Symp. on High Temp. Technology Asilomar, Calif. Mc Graw-Hill, New York (1959)
3. J. DROWART, Condensation and Evaporation of Solids, E. RUTNER, P. GOLDFINGER et J.P. HIRTH, Gordon and Breach, New York (1964) 255
4. R.M. REESE et F.N. HARLLEE, Anal. Chem., 36 (1964) 278
5. Voir par exemple : E.D. CATER, Techniques of Metals Research, Vol. IV, part I. John Wiley, New York (1970)
6. J.L. MARGRAVE, The Characterization of High Temperature Vapors, John Wiley, New York (1967)
7. G.M. ROSENBLATT et C.E. BIRCHENALL, J. Chem. Phys., 35 (1961) 788
8. GELTMAN, Phys. Rev., 102 (1956) 171
9. R.E. FOX et W.M. HICKAM, J. Chem. Phys., 22 (1954) 2059
10. Voir par exemple G. CLOUTIER et H.I. SCHIFF, Advances in Mass Spectrometry, Pergamon Press (1959)
11. E.U. CONDON, Am. J. Phys., 15 (1947) 365
12. J. COLLIN, Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège, Tome XIV (1967)
13. J.B. MANN, J. Chem. Phys., 40 (1964) 1632
14. P. MARMET et L. KERWIN, Can. J. Phys., 38 (1960) 972
15. D.C. FROST et C.A. McDOWELL, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 6183
16. A.G. SHENSTONE, Phys. Rev., 38 (1931) 783
17. G.V. MARR, Photoionization Processes in Gases, Academic Press, New York (1967)
18. G. WENTZEL, Physik Z. 29 (1928) 321
19. U. FANO, Phys. Rev., 124 (1961) 1866
20. U. FANO et J.W. COOPER, Phys. Rev., 137 (1965) 1364
21. H. BEUTLER, Z. Physik, 93 (1935) 177
22. J.D. MORRISON, J. Chem. Phys., 21 (1953) 1767

23. G. SINOUE, Thèse, Université de Rennes (1969)
24. P. NOUNOU, Thèse, Université de Grenoble (1968)
25. W.M. HICKAM et R.E. FOX, J. Chem. Phys., 25 (1956) 642
26. J. BERKOWITZ, Communication privée
27. R.L. PLATZMANN, J. Phys. Radium, 21 (1960) 853
28. W.P. JESSE et R.L. PLATZMANN, Nature, 195 (1962) 790
29. M. KNUDSEN, The Kinetic Theory of Gases, Methuen and Co, London (1950)
30. P. CLAUSING, Ann. Physik, 12 (1932) 961
31. E. DUNHAM, Thèse, Ohio State University (1968)
32. W.L. WINTERBOTTOM et J.P. HIRTH, J. Chem. Phys., 37 (1962) 184
33. M. KNUDSEN, Ann. Physik, 28 (1909) 999
34. J.W. OTVOS et D.P. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956)
35. M.G. INGRAM, R. HAYDEN et D. HESS, Natl. Bur. Std. (U.S.A.) Circ. 522 (1951)
36. Voir par exemple J. DROWART et E. HONIG, J. Chem. Phys., 33 (1960)
37. A.J.H. BOERBOOM, H.W. REYN, H.F. VUGTS et J. KISTEMAKER, Advances in M.S., Vol. 3, Pergamon Press, New York (1965) 945
38. F.J. KOHL, O.M. UY et K.D. CARLSON, J. Chem. Phys., 47 (1967) 2667
39. J. BERKOWITZ et W.A. CHUPKA, J. Chem. Phys., 45 (1966) 4289

C H A P I T R E I I
- : - : - : - : - : - : - : - : - : - : - : -

METHODES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

Choix de l'appareillage :

L'étude des processus d'ionisation par impact électronique nécessite l'utilisation d'un faisceau d'électrons à faible dispersion en énergie. Les sources d'ionisation classiques par impact électronique qui équipent le plus souvent les spectromètres de masse sont du type de NIER¹. Celles des modèles les plus simples ne peuvent être utilisées en général pour définir la structure fine des courbes d'efficacité d'ionisation et, partant, pour élucider les processus d'ionisation et de dissociation des vapeurs métalliques que nous nous proposons d'étudier dans les chapitres suivants.

A l'heure actuelle, la détermination de cette structure fine peut se faire par deux méthodes faisant appel à des techniques différentes : la méthode du potentiel retardateur (R.P.D.) développée par FOX² et celle utilisant des sélecteurs électrostatiques cylindriques, sphériques ou plans développée en particulier par LASSETTRE³, MARMET et KERWIN⁴, CLARKE⁵. Cette dernière méthode consiste à faire passer le faisceau électronique dans un champ électrostatique qui agit comme filtre d'énergie.

Nous avons utilisé une source d'ionisation du type FOX couplée à une cellule de Knudsen . L'utilisation d'une cellule de Knudsen dans l'étude des processus d'ionisation des vapeurs métalliques à haute température, est indispensable . En effet, on ne peut utiliser, comme dans le cas d'un gaz, un dispositif classique comprenant une chambre de collision fermée et une introduction de la vapeur par une fuite moléculaire . Cette impossibilité est due aux raisons essentielles suivantes dans le cas où l'élément évaporant est un ruban ou un filament chauffé par effet joule (dispositif classique):

- présence de particules chargées dans la vapeur par effet thermo-ionique sur le filament perturbant le faisceau électronique

- variations de la température de la source dues aux filaments d'évaporation
- dépôts métalliques sur les parois et les électrodes
- impossibilité de réaliser un équilibre thermodynamique entre la phase vapeur et la phase condensée.

L'utilisation d'un jet moléculaire issu d'une cellule de Knudsen s'impose donc naturellement dans notre cas : la zone de collision étant délimitée par l'intersection , à 90°, des deux faisceaux de particules .

I. INSTRUMENTATION

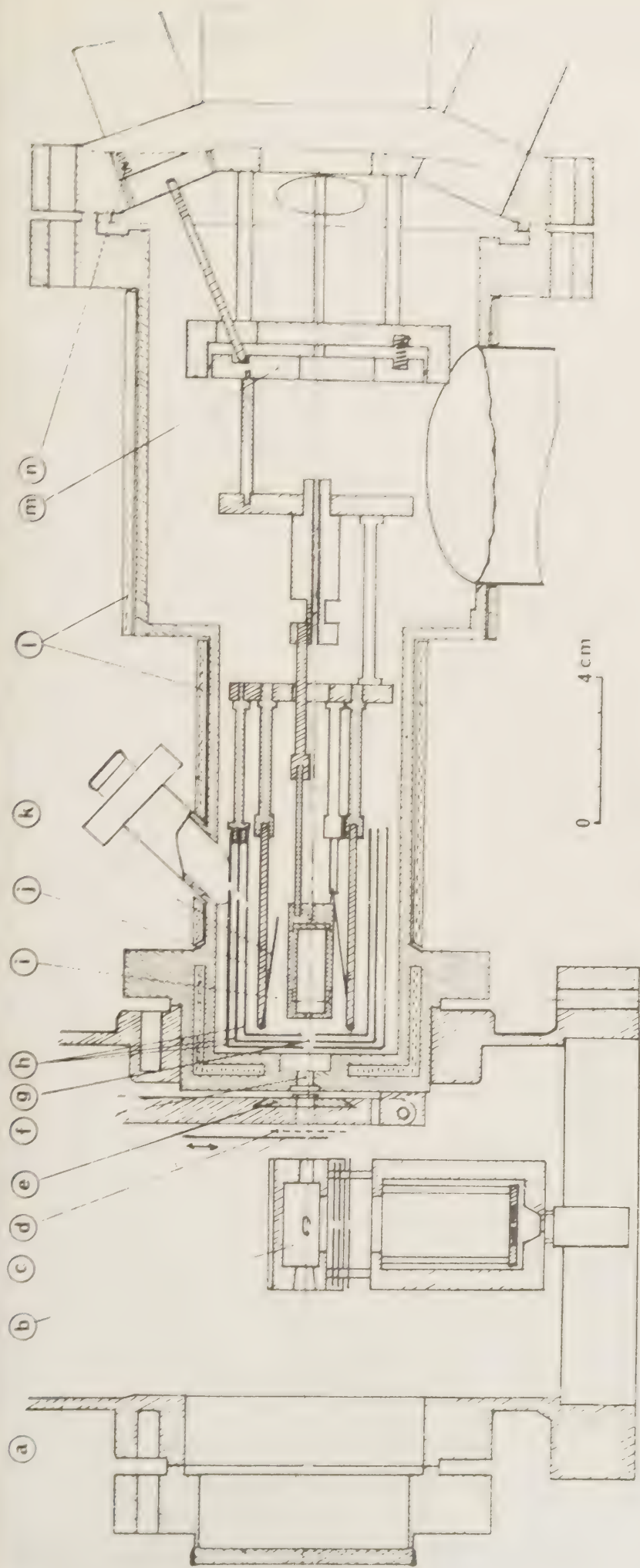
I.1. Le Spectromètre de Masse

Ce dispositif expérimental, cellule de Knudsen, source FOX, équipe un spectromètre de masse classique à simple focalisation du type ATLAS-CH4 . La résolution en masse $\frac{M}{\Delta M}$, de l'appareil , a été choisie de l'ordre de 700 . Cette résolution, jugée suffisante pour les études entreprises, permet une meilleure sensibilité pour la détection des courants ioniques . Dans le cas des vapeurs métalliques, ces courants sont toujours très faibles et compris entre 10^{-13} et 10^{-17} A. Contrairement au cas des gaz où la pression dans la chambre d'ionisation peut être modifiée à volonté, la densité du jet moléculaire et, par suite, la pression qui en résulte dans l'espace de collision, est imposée par la température de la cellule de Knudsen .

Nous avons été amené à utiliser un multiplicateur d'électrons secondaires pour la détection de ces courants ioniques ; ce multiplicateur du type SEV a un gain moyen de 4.10^6 .

Nous pouvons essayer de définir la sensibilité du dispositif expérimental : cellule de Knudsen - source d'ionisation Fox , c'est à dire chercher une relation approchée entre la pression partielle P d'un élément dans la cellule et le courant ionique qui lui correspond :

$$I^+ = K.P$$



- (a) hublot
 (b) source d'ionisation
 (c) fente mobile
 (d) grille de polarisation
 (e) volet mobile
 (f) } diaphragmes
 (g) }
 (h) écrans thermiques
 (i) four

- (j) cellule de Knudsen
 (k) filament de tungstène
 (l) chemises d'eau
 (m) cardan
 (n) soufflet métallique
 (o) trou de pyrométrie
 (p) creuset en BeO
 (q) thermocouples

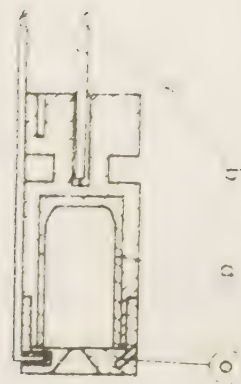


Fig10

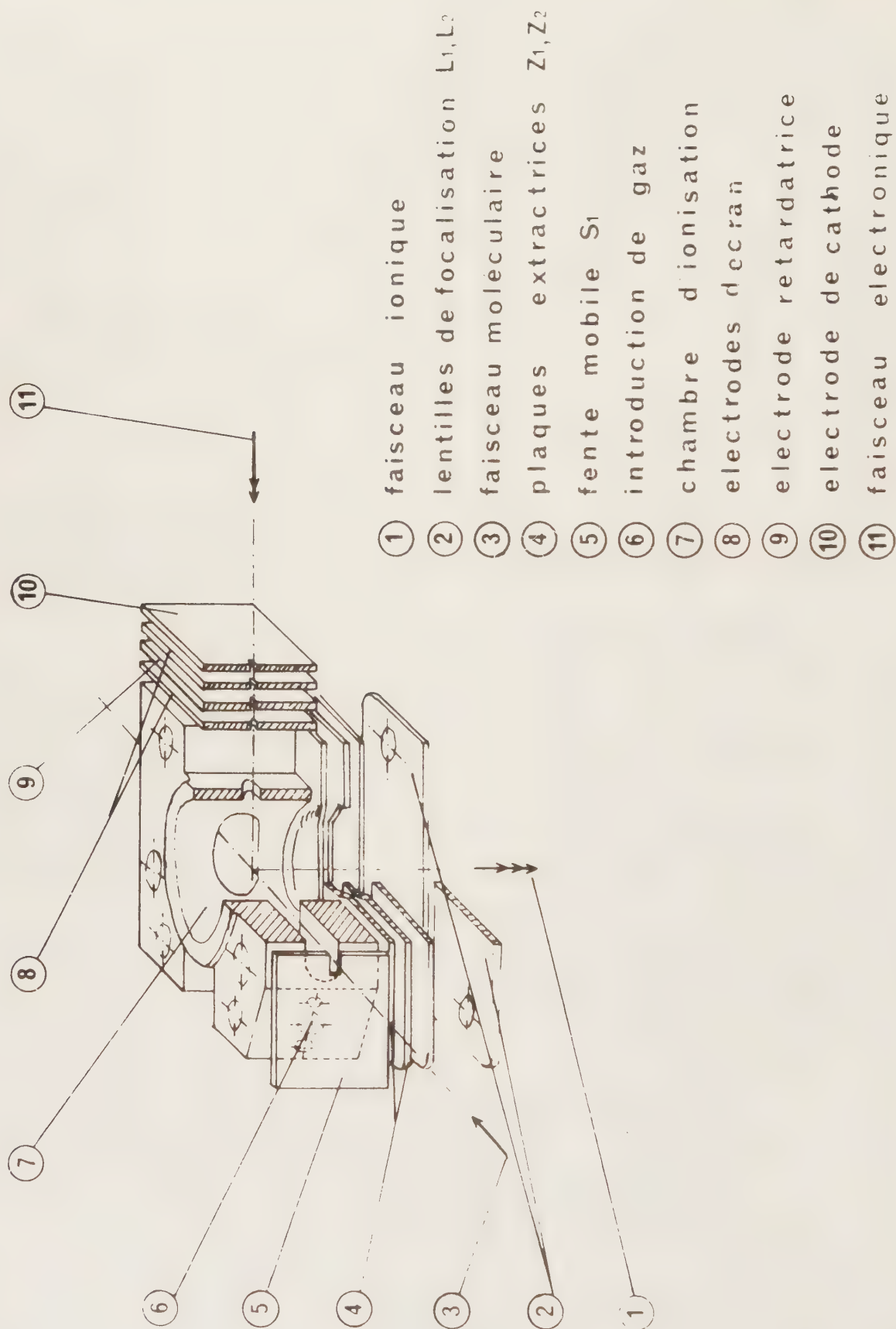


Fig 11

Fig 12

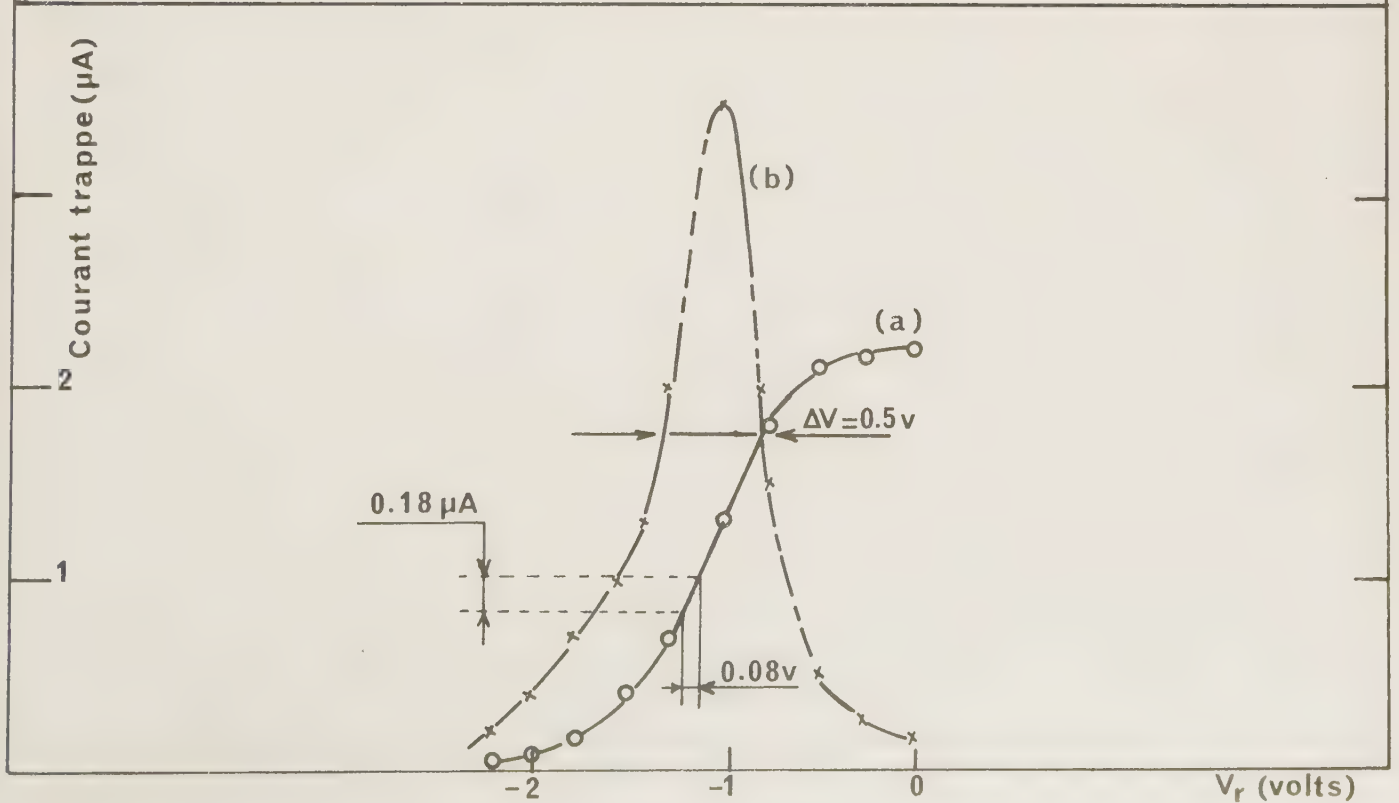
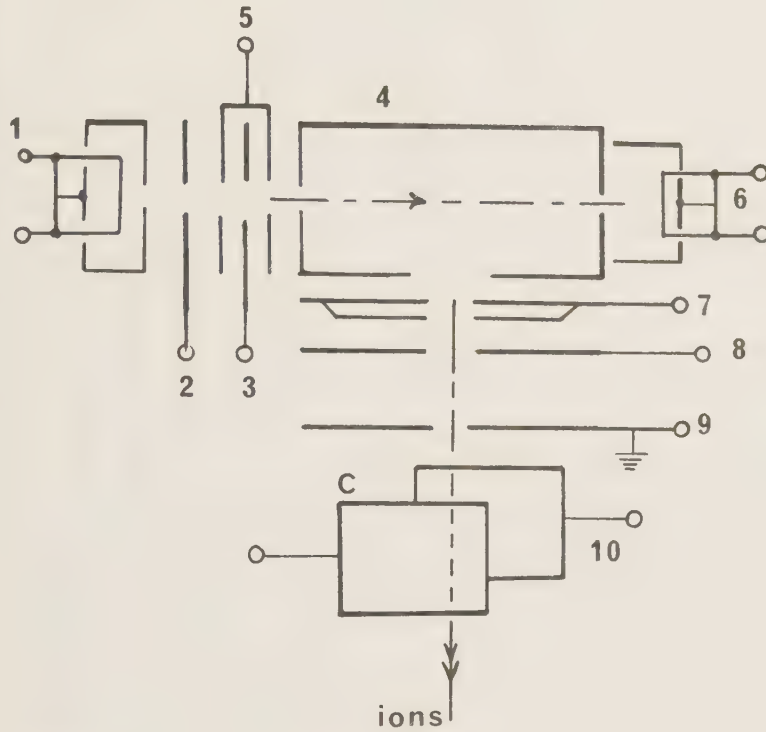
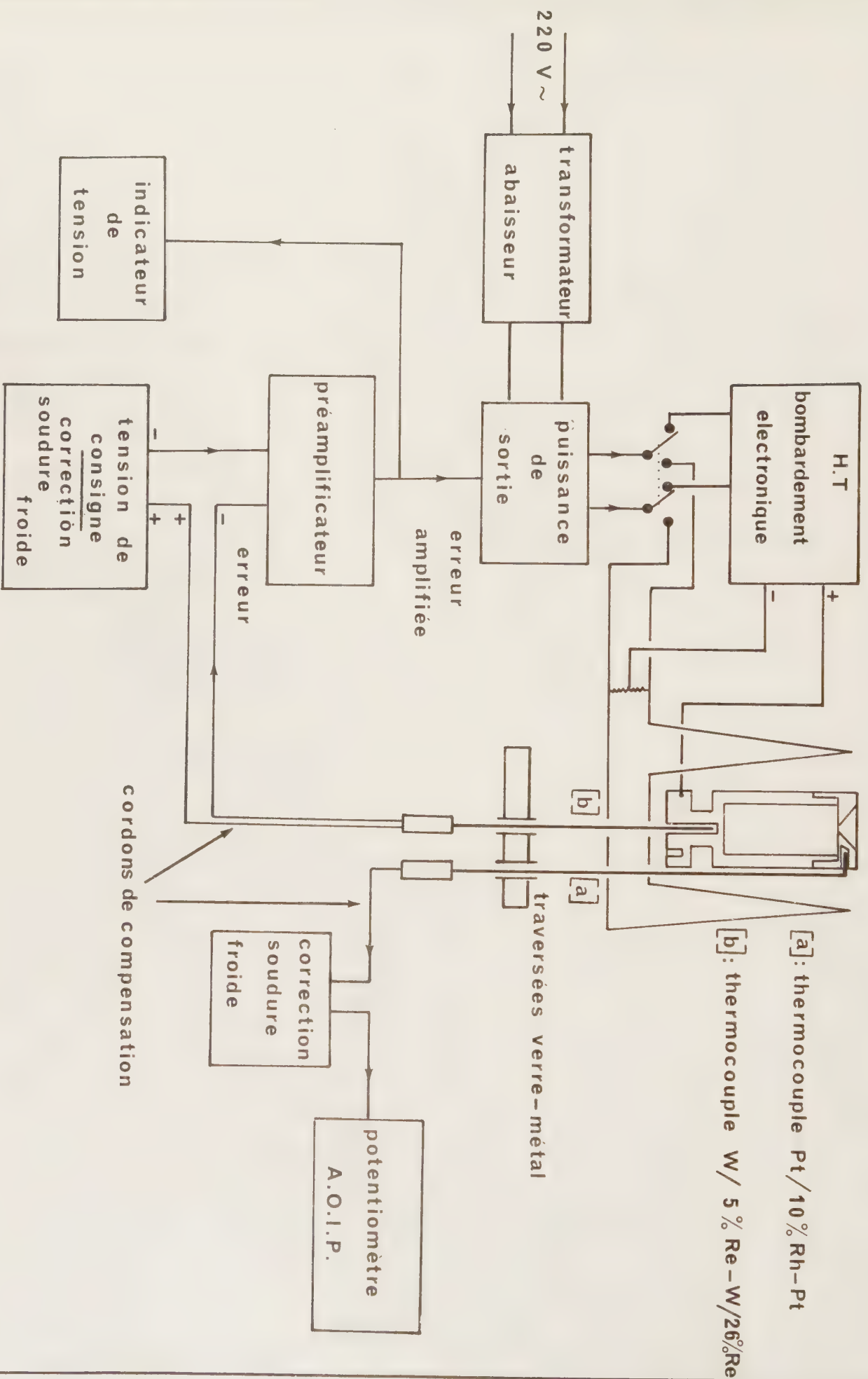


Fig 13



-Fig14- Régulation en température de la cellule de KNUDSEN

K est le facteur de sensibilité de l'appareil . Ceci ne peut être considéré comme un étalonnage qui, rappelons le, doit être effectué à chaque expérience, le facteur K pouvant varier dans d'assez larges proportions d'une expérience à l'autre .

En utilisant un élément dont la pression partielle est connue, par exemple l'argent, nous avons obtenu pour le facteur de sensibilité K la valeur :

$$K \simeq 10^{-10} \text{ A/Torr}$$

La pression minimale détectable dans la cellule de Knudsen est de l'ordre de 10^{-7} Torr .

I.2. La cellule de Knudsen : Données technologiques

La cellule que nous avons réalisée au laboratoire ⁶ est analogue, dans son principe, à celle de CHUPKA et INGRAM ⁷. La figure 10 représente un schéma de l'ensemble cellule de Knudsen-source d'ionisation . Le corps de la cellule est réalisé en Tantale, Molybdène ou graphite . Un rodage conique du couvercle assure l'étanchéité nécessaire au bon fonctionnement de la cellule .

Cette cellule repose sur 3 supports en céramique . Deux vis micrométriques permettent, par l'intermédiaire de soufflets métalliques (n) et d'une articulation à cardan (m) de fixer, avec précision, sa position par rapport à la source d'ionisation .

Pour des températures inférieures ou égales à 1400°C, la cellule est chauffée par effet joule grâce à un filament de tungstène traversé par des courants de 10 à 20 A . Pour des températures supérieures, l'apport d'énergie calorifique est fourni par bombardement électronique à la cellule . Le filament précédent jouant alors le rôle de cathode émissive, une différence de potentiel réglable de 0 à 1000 V est appliquée entre le filament et la cellule : la puissance supplémentaire fournie peut atteindre 1KW et permet des températures de l'ordre de 1900°C .

Trois écrans en tantale (h) , percés de trous circulaires, permettent le passage des vapeurs métalliques tout en assurant l'iso-

lement thermique du four (i) , l'ensemble est refroidi par une circulation d'eau extérieure (1) . Un écran d'eau isole le four (i) de l'enceinte de la source d'ionisation, assurant ainsi la stabilité en température de cette dernière , condition essentielle pour son bon fonctionnement .

A l'intérieur de la cellule est placé un creuset en oxyde de béryllium (p) de $0,75 \text{ cm}^3$. Nous avons été amené à utiliser un tel creuset en matériau inerte pour éviter toute réaction chimique entre le creuset et l'échantillon , réactions que nous avons mises en évidence, antérieurement ⁸ , à propos de nombreux corps . De telles réactions peuvent même se produire dans le cas des métaux nobles chauffés directement dans un creuset de graphite . On constate qu'un échantillon d'or , en fin d'expérience, n'a plus l'aspect brillant et semble recouvert d'une mince couche de graphite . Ce phénomène a déjà été observé par ACKERMANN et coll⁹ . L'utilisation d'un creuset en oxyde de béryllium donne entière satisfaction .

I.3. Faisceau moléculaire

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la vapeur doit quitter la cellule sous forme d'un jet moléculaire . Ceci impose certaines restrictions quant au diamètre du trou d'effusion tenant compte d'une part, de la pression de vapeur à l'intérieur de la cellule ; pression imposée par la température et la nature du corps étudié , d'autre part, de la surface totale interne de celle-ci .

Nous avons utilisé des trous d'effusion de 0,1 à 0,5 mm de diamètre pour une surface totale interne de la cellule de $3,8 \text{ cm}^2$ conduisant à un rapport surface d'effusion-surface totale compris entre $\frac{1}{40\ 000}$ et $\frac{1}{2\ 000}$

Un diaphragme (f,g) de 3 mm de diamètre sépare la cellule de la chambre d'ionisation . Une fente horizontale (c) de 5 mm x 0,6 mm, peut être déplacée perpendiculairement à son axe grâce à une vis micrométrique . Elle peut être obturée par un volet à commande électromagnétique et joue le rôle de collimateur du

faisceau de vapeur . Celui ci pénètre dans la source d'ionisation à travers une grille (d) portée à un potentiel négatif par rapport à la cellule . L'ensemble de ce dispositif est représenté sur la figure 10 . Les rôles particuliers joués par la fente mobile (c) , l'obturateur et la grille (d) seront discutés à propos des conditions expérimentales .

Le faisceau collimaté traverse la source d'ionisation (b) sans frapper ses parois et se condense sur une paroi refroidie à l'azote liquide (a) , condition requise pour éviter les phénomènes secondaires dus à une réémission atomique ou ionique à partir des parois de l'enceinte de la chambre d'ionisation .

1.4. Source d'ionisation

1.4.1. Source du type Fox

La source utilisée est analogue à celle déjà utilisée par d'autres auteurs ^{10,11,12} . Nous n'en rappellerons pas le principe de fonctionnement bien connu et largement décrit dans le cas des gaz ^{13,14,15,16} . Nous n'indiquerons que les modifications apportées sur le plan technique pour adapter cette source à nos mesures , puis nous en rappellerons le schéma de principe pour discuter des nouvelles conditions expérimentales apportées .

La figure 11 représente un croquis de la source modifiée afin de laisser un libre passage au faisceau moléculaire . Deux trous ont été percés à cet effet dans la chambre d'ionisation : l'un de 3 x 4 mm à l'entrée du faisceau, l'autre de 4 x 7 mm à sa sortie . Nous avons également gardé l'introduction directe de gaz , figure 11, par fuite moléculaire , ce qui nous donnera la possibilité d'un contrôle continu de l'échelle des énergies en cours d'expériences en utilisant un étalon secondaire gazeux .

Les directions respectives des faisceaux moléculaire, électronique et ionique sont indiqués sur la figure 11 . L'extraction des ions dans une direction perpendiculaire au faisceau moléculaire permet d'éviter la contamination des électrodes par celui-ci , bien que ce dispositif présente l'inconvénient d'une légère perte probable de

sensibilité, il est actuellement adopté par un grand nombre d'expérimentateurs ^{17,18}.

La figure 12 représente les différentes électrodes de la source d'ionisation. Les électrons émis par le filament (1) sont collimatés par la première électrode (2) appelée électrode extractrice à laquelle on applique un potentiel (V_{ex}) de 0,5 à 2 V positif par rapport à la cathode. Le potentiel retardateur V_r (négatif par rapport à la cathode) est appliqué à l'électrode retardatrice (3). Les électrodes d'écran (5) portées sensiblement au potentiel de la cathode protègent des charges d'espace l'électrode retardatrice. Finalement, les électrons sont accélérés entre la 2ème électrode d'écran et la chambre d'ionisation (4). Les électrons ayant effectivement participé à l'ionisation sont captés par le collecteur (6) et forment ce que l'on convient d'appeler "le courant trappe I^- ".

Toute variation ΔV_r de V_r entraîne une faible variation ΔN du nombre d'électrons ionisants provoquant à son tour une faible variation ΔI^+ du courant d'ions. On peut supposer que cette variation est obtenue en première approximation par des électrons quasi-mono-énergétiques compte tenu de la faible amplitude de la dispersion énergétique ΔE en principe connue. En répétant cette opération pour des valeurs différentes de V_a , potentiel d'accélération des électrons et des valeurs parfaitement constantes de V_r et ΔV_r , et par suite de ΔN , on peut tracer une courbe représentative des variations de ΔI^+ en fonction de V_a ou courbe d'efficacité d'ionisation.

I.4.2. Source classique du type NIER

Afin d'effectuer des mesures à des énergies d'ionisation supérieures à 30 eV, non permises par la source Fox utilisée, nous avons été amenés à utiliser également une source d'ionisation du type de NIER. Deux orifices ont également été pratiqués dans la chambre d'ionisation de cette source pour laisser le libre passage du faisceau moléculaire. Cette source fonctionne avec un courant trappe de 20 μA et une énergie des électrons ionisants réglable de 0 à 80 eV. Par simple commutation de la polarité de la haute tension assurant l'accélération des ions et la polarisation des électrodes (L_1-L_2 , Z_1-Z_2)

Fig.15

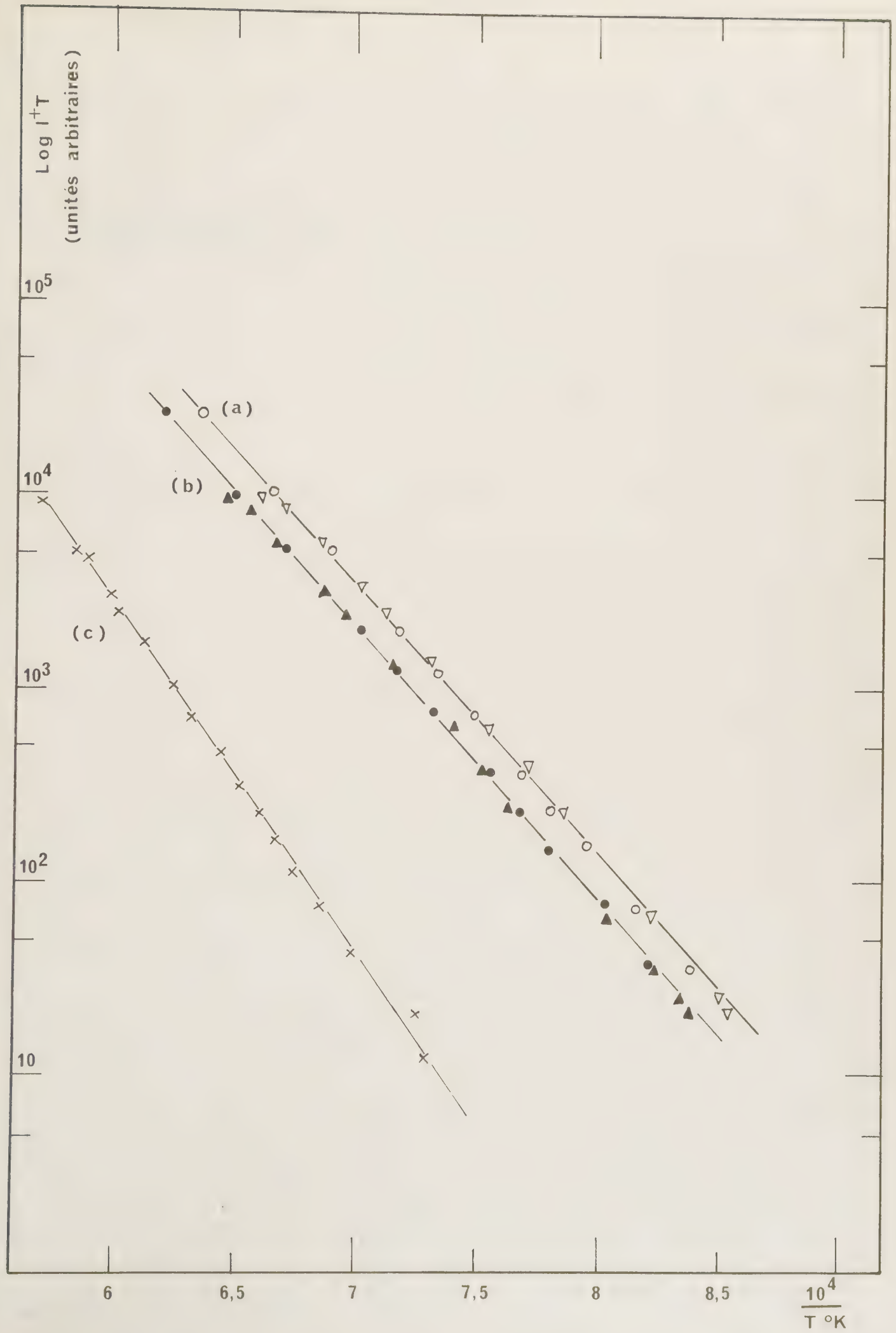


Fig. 16

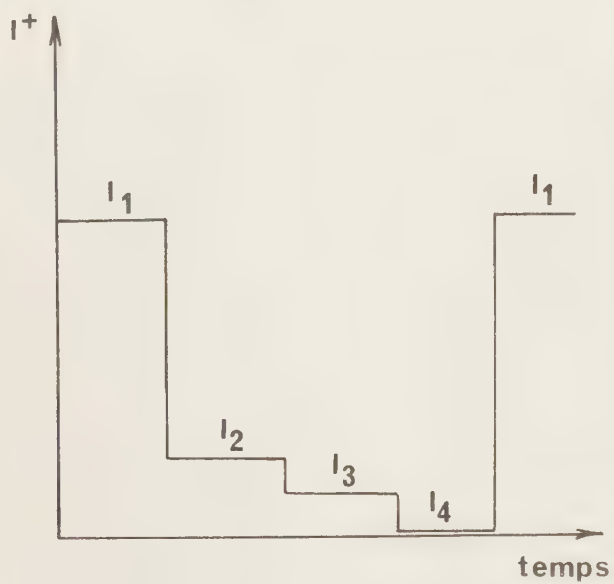


Fig. 17

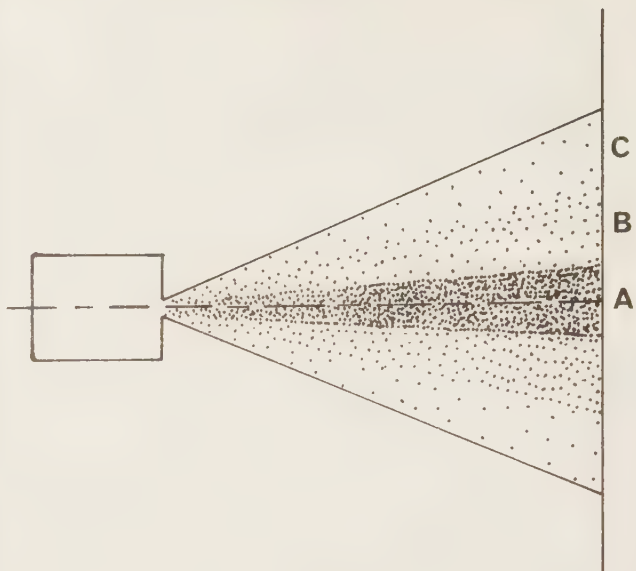


Fig. 18

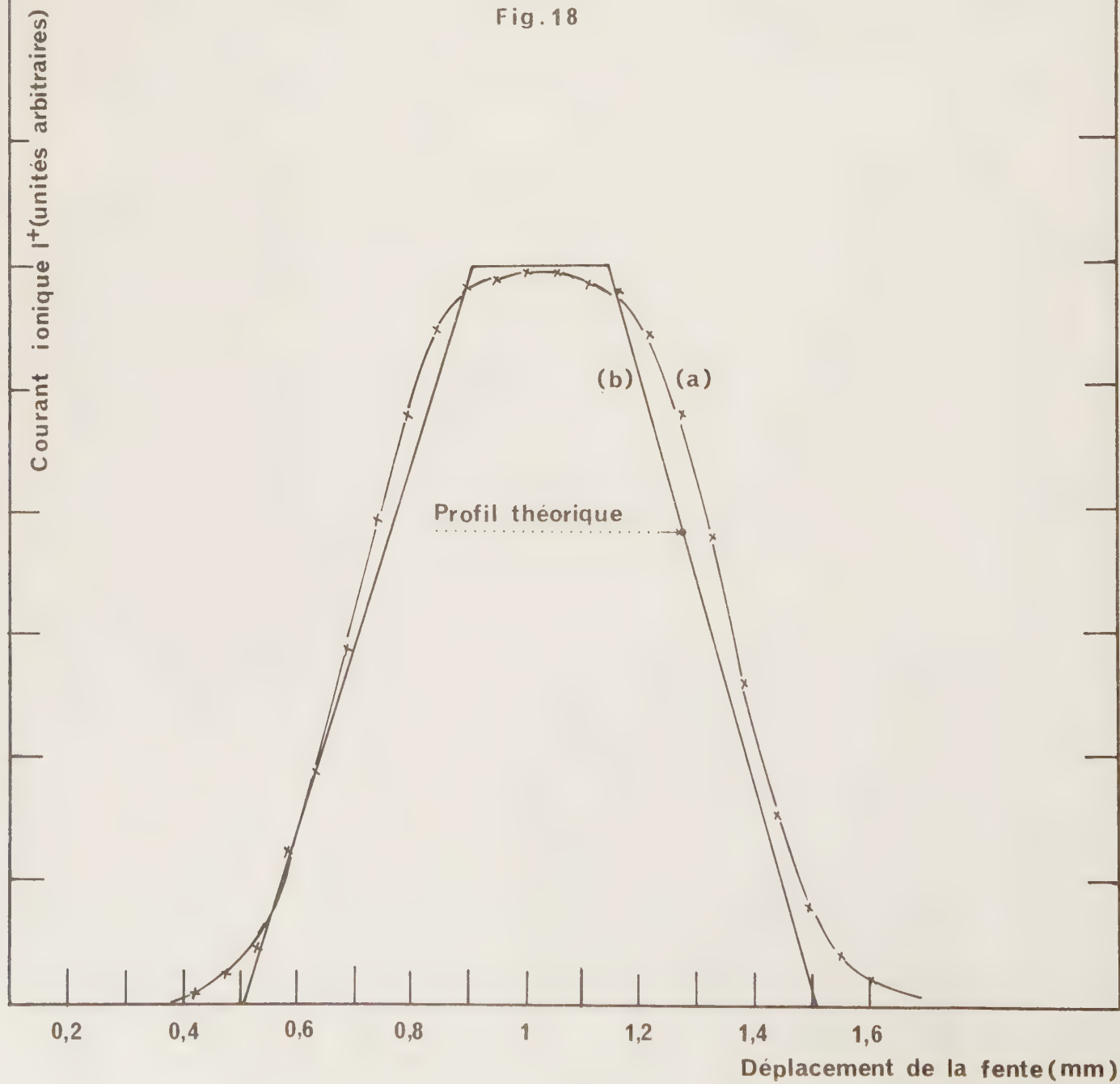


figure 11, l'analyse des ions positifs ou celle des ions négatifs est rendue possible .

I.5. Système à vide et dégazage

Entre les deux enceintes, un pompage différentiel, par pompes à diffusion de vapeur de mercure, conduit à des pressions de l'ordre de 10^{-6} torr dans le four d'évaporation, quelle qu'en soit la température .

L'obturateur magnétique (c) , figure 10, possède un couteau circulaire de 5 mm de diamètre qui vient s'appliquer sur un joint argent et peut être serré grâce à un levier manoeuvré de l'extérieur de l'enceinte par l'intermédiaire d'un soufflet métallique : ce dispositif, en isolant les 2 enceintes, permet de mettre à la pression atmosphérique la cellule de Knudsen tout en maintenant sous vide secondaire l'ensemble du spectromètre de masse, évitant ainsi de contaminer, en particulier, le multiplicateur d'électrons .

Un étuvage de 350°C de l'ensemble de l'appareil est effectué après chaque nouvelle introduction de produit dans la cellule .

II. CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1. Cellule de Knudsen

II.1.1. Mesure de la température

La température régulée électroniquement est contrôlée par deux thermocouples . Le schéma de principe de cette régulation est représenté sur la figure 14 .

Un premier thermocouple , situé à l'extrémité supérieure du creuset est disposé dans un petit trou borgne creusé dans le couvercle de la cellule aussi près que possible de l'orifice d'effusion ; Il est en Pt 10% Rh-Pt sous gaine d'alumine et indique la température du jet de vapeur au départ de la cellule par l'intermédiaire d'un pont de mesure AOIP .

Le deuxième thermocouple situé à l'extrémité inférieure du creuset, en W Re 5% - W Re 26% sous gaine étanche sert à la régulation de température proprement dite . Cette régulation du type EURO-THERM est à action proportionnelle . Dans ce type de régulation la puissance fournie à la charge décroît lorsque la température atteint la température désirée ou "point de consigne" par valeurs inférieures , par opposition au mode de fonctionnement en tout ou rien . On entend par charge : soit le filament de tungstène lorsque la cellule est chauffée par rayonnement , soit l'alimentation haute tension en bombardement électronique ; dans ce dernier cas, le courant filament est maintenu constant, la régulation agit sur le courant électronique bombardant la cellule . Un tel dispositif permet de maintenir la température de la cellule à $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Nous avons utilisé deux thermocouples en accord avec les travaux de BUCHLER ¹⁹ qui a montré que la détermination des grandeurs thermodynamiques effectuée avec un seul thermocouple, placé à la base de la cellule, est entachée d'une erreur non négligeable . Cette erreur peut être attribuée d'une part à l'existence d'un gradient de température le long de l'axe de la cellule ; d'autre part, au refroidissement de la soudure chaude du thermocouple (b) figure 14 , placé à l'arrière de la cellule, par sa gaine métallique .

Les enthalpies de vaporisation ΔH_{298}^0 sont données, comme nous l'avons vu, par les pentes des droites $\log(I^+T) = f(1/T)$ où I^+ représente le courant ionique d'une espèce donnée et T la température absolue de l'équilibre phase vapeur - phase condensée dans la cellule. BUCHLER et coll. ¹⁹ ont montré les effets importants dus à l'existence d'une erreur dans la mesure de la température sur les valeurs des enthalpies de vaporisation déduites de la 2ème loi . Un gradient de température le long de l'axe de la cellule introduit une erreur constante δT sur la lecture de température . Pour une température moyenne T de l'expérience l'erreur $\delta(\Delta H)$ qui en résulte sur l'enthalpie est :

$$\frac{\delta(\Delta H)}{\Delta H} = 2 \frac{\delta T}{T}$$

En outre, si dans le domaine de température $\Delta T = T_2 - T_1$ où l'expérience

est réalisée on commet une erreur $\delta(\Delta T)$ dans la mesure de l'intervalle de température, l'erreur qui en résulte est :

$$\frac{\delta(\Delta H)}{\Delta H} = \frac{\delta(\Delta T)}{T}$$

Par exemple, dans une expérience s'étendant sur un domaine de 150° avec une température moyenne de 1200°K , une erreur de 5% dans la détermination de ΔH peut être introduite soit, par un gradient de température constant de 30°C sur tout le domaine, soit en commettant, par exemple, une erreur de 7.5 seulement sur la dernière température mesurée, en supposant que la première température est mesurée exactement.

Nous avons représenté sur la figure 15 ces droites pour Ag(a,b) en considérant les températures croissantes et décroissantes indiquées par chacun des thermocouples et pour Au(c) en ne considérant que les températures indiquées par le thermocouple situé au voisinage immédiat de l'orifice d'effusion. Ces droites ont conduit aux valeurs suivantes pour les enthalpies de vaporisation de Ag et Au :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 67,3 \pm 1 \text{ Kcal.mole}^{-1} \text{ Ag(a)}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 68,1 \pm 1 \text{ Kcal.mole}^{-1} \text{ Ag(b)}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 88,7 \pm 1 \text{ Kcal.mole}^{-1} \text{ Au(c)}$$

Ces valeurs sont en excellent accord avec celles de la littérature et notamment avec celles de PANISH²⁰ ($67.70 \pm 0.5 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ pour Ag) .

Ainsi le dispositif expérimental choisi permet la détermination de grandeurs thermodynamiques fondamentales à 2 Kcal.mole^{-1} près.

II 1 2. Etude du jet de vapeur

Avant d'entreprendre le tracé des courbes d'efficacité d'ionisation, nous avons été amené à étudier les caractéristiques du jet de vapeur, d'une part d'un point de vue purement thermodynamique en vérifiant si toute la vapeur était issue de l'orifice d'effusion de la cellule, d'autre part, au niveau de l'ionisation proprement dite en cherchant à éliminer les facteurs pouvant éventuellement perturber celle-ci .

Il est essentiel de connaître l'origine de la vapeur contribuant à la formation du courant ionique et la contribution des vapeurs ou gaz résiduels à ce même courant . Etudions en premier les variations du courant ionique en fonction de la position du volet mobile (d) figure 16, et de l'énergie des électrons .

A chaque palier de température, soit I_1 l'intensité ionique pour le volet ouvert, I_2 pour le volet fermé, I_3 pour le volet ouvert avec une énergie des électrons fixée à 3 eV , I_4 l'intensité volet fermé , l'énergie des électrons fixée à 3 eV ; l'intensité réelle du pic est alors prise égale à $I_1 - I_2$. La quantité I_3 , qui correspondrait à des ions positifs thermiques présents dans le jet de vapeur, est toujours négligeable dans nos mesures : en effet, la source d'ionisation étant portée à + 3 KV par rapport à la cellule de Knudsen, ces ions ne peuvent pénétrer dans la source . La quantité I_2 correspond aux gaz résiduels présents dans la source d'ionisation . Cette quantité est négligeable, tout au moins pour les ions de masse apparente supérieure à 100, après l'étuvage de 350°C de l'ensemble de l'appareil durant 10 H que nous faisons avant chaque expérience .

Il reste à vérifier que tout le jet de vapeur est issu de l'orifice d'effusion à l'exclusion de toute autre contribution ^{21,22} (écran thermique par exemple) . Pour cela, on trace l'intensité ionique en fonction du déplacement de la fente mobile (c) , figure 18a , après alignement des différents écrans et de l'orifice d'effusion de la cellule de Knudsen par rapport à la source d'ionisation , ce qui rend maximale cette intensité .

En tenant compte de la géométrie de l'appareil à savoir :

- diamètre de l'orifice d'effusion : 0,2 mm.
- largeur de la fente (c) : 0,6 mm
- largeur estimée du faisceau d'électrons : 0,5 mm
- distance orifice d'effusion - fente (c) : 35 mm
- distance fente (c) - faisceau d'électrons : 21 mm

nous pouvons tracer le profil théorique du pic en fonction du déplacement de la fente figure 18b, la largeur du pic à mi-hauteur étant égale à la largeur de la fente . La forme du pic expérimental est très proche de celle du pic théorique, montrant par là que tout le jet de vapeur est issu de l'orifice d'effusion .

Pour éliminer les phénomènes pouvant éventuellement perturber l'ionisation, nous avons vérifié que le jet de vapeur issu de la cellule ne contient pas d'électrons. En effet, les courbes d'efficacité d'ionisation relevées avec ou sans polarisation de la grille (d) sont confondues.

Nous avons en outre étudié, à température constante, les variations de la densité du jet de vapeur et leurs influences sur les courbes d'efficacité d'ionisation. En travaillant successivement à température constante, avec les régions A, B, C du jet, figure 17, (c'est à dire pour diverses orientations de la cellule par rapport à l'axe de la chambre d'ionisation) nous n'avons enregistré aucune variation sensible de ces courbes.

Enfin la bonne linéarité de la distribution des points expérimentaux (par exemple, figure 15) confirme le caractère moléculaire d'écoulement des vapeurs.

II.2. Source d'ionisation

Les conditions expérimentales relatives à l'utilisation de la source FOX pour des gaz, ont fait l'objet de très nombreuses études critiques, en particulier par MARMET²³, CLOUTIER et SCHIFF¹⁵ et NOUNOU²⁴. Ce dernier auteur examine plus particulièrement deux causes d'ordre expérimental qui pourraient modifier la structure des courbes d'efficacité d'ionisation, c'est à dire l'effet du champ magnétique présent à l'extérieur de la source d'ionisation et celui de la tension d'accélération des électrons. D'après ces résultats, cette influence serait négligeable dans notre cas : on utilise en effet, un aimant extérieur à la source pour collimater le faisceau d'électrons dont le champ magnétique est de l'ordre de 650 gauss pour des tensions d'accélération qui ne dépasseront jamais 20 eV.

En tout état de cause, les courbes d'efficacité d'ionisation de plusieurs composés différents relevées dans des conditions rigoureusement identiques, devraient, si une perturbation relative au champ magnétique existait réellement, présenter des écarts à la linéarité identiques pour la même énergie ; cela n'a jamais été observé. Si théoriquement, la dispersion en énergie du faisceau d'électrons peut atteindre plusieurs volts pour des électrons accélérés sous 50 V,

expérimentalement cette dispersion est beaucoup plus faible et varie peu comme le montre la courbe (b) de la figure 13 enregistrée sous une accélération de 20 eV .

Dans un premier temps, nous avons adopté les mêmes conditions que celles indiquées par NOUNOU et pris l'oxyde de carbone comme gaz de référence . Mais très vite, les courbes d'efficacité d'ionisation relatives aux vapeurs métalliques ainsi obtenues nous ont paru inacceptables en raison, notamment, d'une forte dispersion des points expérimentaux au voisinage du seuil d'ionisation . Nous avons donc été amenés à déterminer de nouvelles conditions expérimentales adaptées à l'étude des vapeurs métalliques après avoir tenté de rechercher les causes de ces résultats expérimentaux inacceptables .

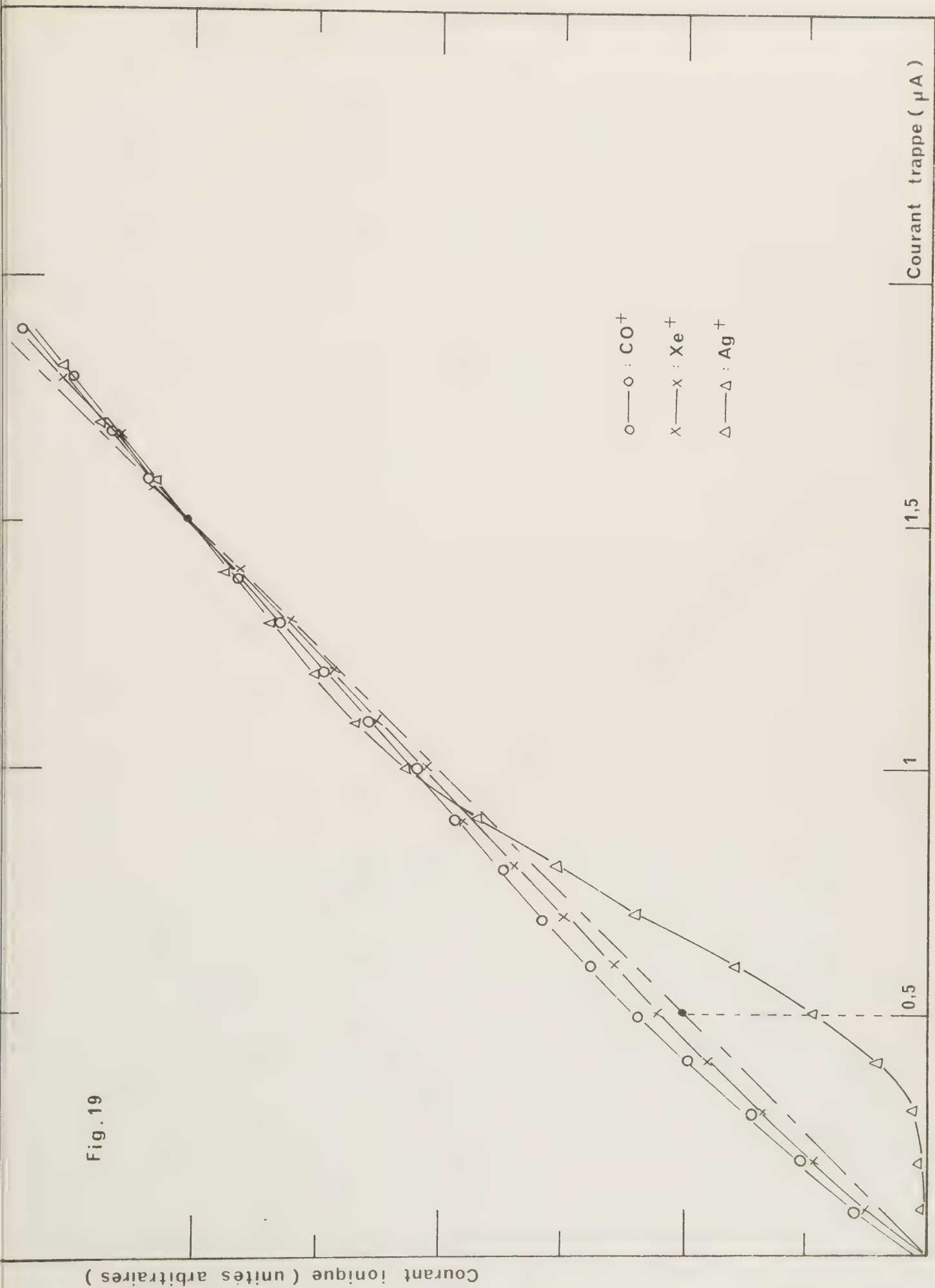
La figure 19 représente les variations du courant ionique I^+ en fonction du courant électronique de trappe I^- pour CO, Xe et une vapeur métallique Ag. La figure 20 représente les variations de ce même courant pour les ions polyatomiques de l'antimoine .

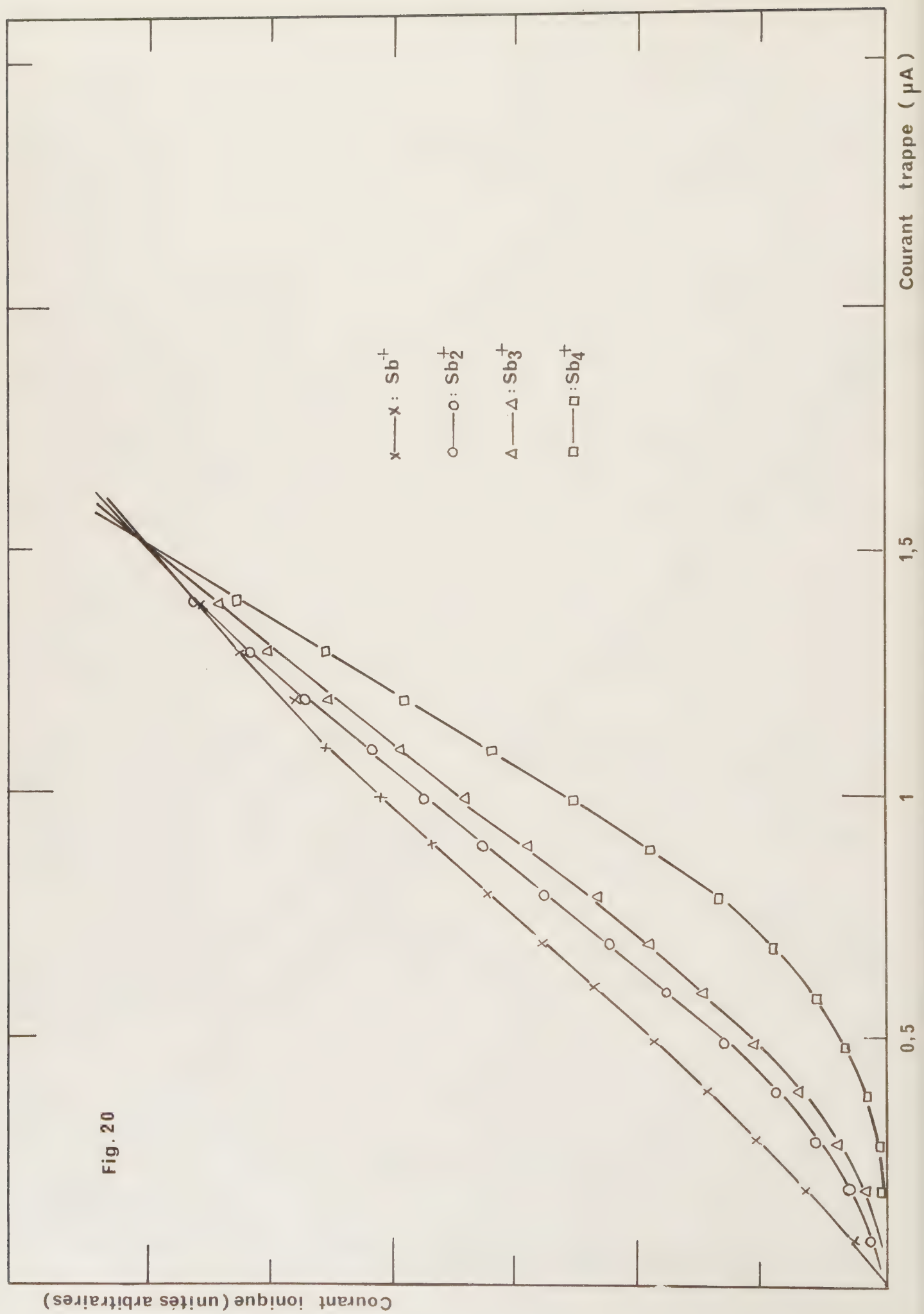
Pour des gaz, ces variations sont linéaires ; par contre, dans le cas d'une vapeur métallique en jet moléculaire, on constate une diminution importante de la sensibilité et un défaut de linéarité pour des valeurs du courant trappe nettement inférieures à 1 μ A. Ce défaut semble s'accroître pour des masses apparentes croissantes .

La comparaison , entre un gaz et des vapeurs métalliques en jet moléculaire de masses différentes, permet de formuler l'hypothèse que ce défaut est lié à la vitesse, ou même à l'impulsion des particules dans le jet de vapeur.

Une des conditions essentielles du fonctionnement correct d'une source d'ionisation et, en particulier, d'une source du type FOX, étant la réponse linéaire du courant ionique au courant électronique, nous avons été amené à choisir pour courant moyen de trappe la valeur de 1 μ A.

Fig. 19





La caractéristique de l'électrode retardatrice (3) représentative des variations du courant trappe en fonction du potentiel retardateur, V_r , nous permet alors de choisir les potentiels des différentes lentilles afin de rester dans les meilleures conditions de fonctionnement de la source .

Pour un courant trappe de 1 μA et un potentiel retardateur V_r de -1,2 V, une variation ΔV_r de 0,08 V conduit à une variation linéaire de 0,18 μA pour le courant trappe . La dérivée première de la caractéristique de l'électrode retardatrice , figure 13b, représente la distribution énergétique des électrons émis par la cathode . Celle-ci est de l'ordre de 0,5 V, valeur correcte et en accord avec les résultats d'autres expérimentateurs ²⁴ .

III. MODE OPERATOIRE

Il y a lieu de distinguer 2 sortes de phénomènes qui limitent la précision avec laquelle les courbes d'efficacité peuvent être enregistrées et, partant, la structure fine de celles-ci.

- Phénomènes variables dans le temps

L'amplitude du rapport signal-bruit à la sortie du collecteur d'ions (multiplicateur d'électrons secondaires, amplificateurs) est une cause importante de l'incertitude dans la mesure du courant ionique .

D'après MORRISON²⁵ , les fluctuations du courant ionique seraient la superposition de 2 phénomènes : d'une part, des variations rapides dans le temps dues au bruit du multiplicateur et de la résistance d'entrée du préamplificateur ; d'autre part, des variations lentes et systématiques dans le temps et conduisant, par exemple, à l'impossibilité de reproduire une courbe identique à elle-même .

On suppose, et l'expérience le confirme, que ces dernières variations sont suffisamment faibles pour être négligeables . On peut alors réduire le bruit des amplificateurs qui est un bruit "blanc" soit par intégration du signal, technique utilisée par de nombreux auteurs tel que MORRISON^{26,27} soit par un traitement mathématique : on réalise la moyenne de plusieurs courbes lissées par approximation polynomiale au sens des moindres carrés, technique que nous utilisons .

- Phénomènes indépendants du temps

D'autres facteurs indépendants du temps, telle que la dispersion en énergie du faisceau d'électrons, affectent considérablement la résolution des courbes d'efficacité d'ionisation et ne peuvent être éliminés par les techniques précédentes .

MORRISON²⁵ étudie l'influence de cette dispersion en énergie du faisceau et en déduit la limite de résolution pour ces courbes .

III.1. Résolution expérimentale des courbes d'efficacité d'ionisation et précision sur la mesure des potentiels d'ionisation

Nous allons justifier la précision avec laquelle les résultats expérimentaux seront donnés dans les chapitres suivants . Les résultats obtenus avec une source d'ionisation du type FOX ont été très discutés et contestés dans la littérature, en particulier par MARMET et coll.²³ . Si la courbe d'efficacité d'ionisation est en théorie la courbe représentative des variations du courant ionique ΔI^+ en fonction de l'énergie des électrons, il y a lieu de rappeler la méthode exacte de l'enregistrement de ces courbes : à chaque palier d'énergie, c'est à dire à chaque tension affichée, on enregistre la variation ΔI^+ correspondante à une variation constante ΔI^- du courant trappe . On peut admettre que les erreurs sur les abscisses (énergies) sont négligeables si l'appareil de mesure utilisé (voltmètre) est , d'une part linéaire dans le domaine de tension exploré et d'autre part, fidèle , deux conditions que nous avons vérifiées à maintes reprises . En conséquence, les seules erreurs expérimentales commises porteront sur les ordonnées $y_n = \Delta I_n^+$, erreurs principalement dues, comme nous l'avons vu, au rapport signal/bruit de l'appareil et à la dispersion en énergie du faisceau .

Des courbes d'efficacité d'ionisation, nous déduirons essentiellement deux types de mesures : d'une part, les potentiels d'ionisation ou d'apparition correspondant à un seul et premier processus d'ionisation directe (intersection de la courbe avec l'axe des abscisses), d'autre part les potentiels critiques qui se manifestent sur la courbe par un changement de pente dans l'approximation linéaire, ou plus généralement, par un écart à la linéarité avec retour ou non à la pente initiale dans le cas d'un phénomène d'autoionisation .

La valeur du potentiel d'ionisation résulte de la linéarisation de la courbe au voisinage du seuil, hypothèse généralement admise par la grande majorité des auteurs ^{28,29}. L'ajustement à une partie linéaire au voisinage du seuil est le plus souvent effectué par la méthode des moindres carrés et possède par conséquent la précision de cette méthode. Le calcul se simplifie quelque peu puisque les ordonnées des points expérimentaux interviennent seuls. En effet on cherche à ajuster les données expérimentales à une loi linéaire du type :

$$y(x) = a_0 + a_1 x$$

Les coefficients a_0 et a_1 sont déterminés à partir de mesures y_n ($n=0$ à N), de façon à minimiser la somme des carrés des erreurs.

Les abscisses x_n évoluant avec un pas constant ϵ , on peut écrire :

$$x_n = x_0 + n \epsilon$$

La valeur du potentiel d'ionisation x_i est obtenue en calculant l'intersection de la droite $y = a_0 + a_1 x$ avec l'axe des x , soit

$$x_i = \epsilon \frac{\sum_{n=0}^N n y_n - \frac{2N+1}{3} \sum_{n=0}^N y_n}{\frac{2}{N} \sum_{n=0}^N n y_n - \sum_{n=0}^N y_n}$$

Nous allons maintenant préciser avec quelle incertitude $\Delta(x_i)$ on peut espérer déterminer x_i sachant que l'on commet sur chaque y_n une erreur constante Δy

On obtient, tout calcul fait :

$$\Delta(x_i) = \frac{N+2}{3N} \frac{\epsilon}{D^2} \Delta y \sum_{n=0}^N n B - A$$

$$\text{avec } A = \sum_{n=0}^N n y_n \quad B = \sum_{n=0}^N y_n \quad D = \frac{2}{N} A - B$$

$\Delta(x_i)$ est en général compris entre 0,02 et 0,07 eV

En ce qui concerne la précision sur les potentiels critiques, il est plus correct de parler, dans ce cas, de résolution des courbes d'efficacité d'ionisation. Celle-ci est essentiellement expérimentale et résulte de l'aptitude à séparer sur une courbe deux processus

d'ionisation correspondant à des états excités dont l'énergie est bien connue . Un test de résolution peut être fait sur la courbe du xénon , essentiellement limitée par la dispersion en énergie du faisceau d'électrons , cette résolution est de l'ordre de 0,1 eV bien que les courbes soient traitées par des méthodes mathématiques, comme nous allons le voir .

III.2. Traitement mathématique des courbes d'efficacité d'ionisation

III.2.1. Approximation des courbes

Comme nous venons de l'indiquer, près du seuil d'ionisation les courbes sont assimilées à des segments de droite et permettent, par approximation par moindres carrés de déterminer le premier potentiel d'ionisation . Les valeurs des potentiels d'ionisation et d'apparition sont, dans chaque cas, la moyenne arithmétique d'au moins sept mesures consécutives dans des conditions opératoires identiques.

La structure des courbes et par conséquent les potentiels critiques qui s'en déduisent , est déduite des courbes lissées par approximation polynomiale au sens des moindres carrés .

Plusieurs méthodes d'approximation par un polynôme de degré n ont été envisagées

- polynôme à coefficients constants
- polynôme dont les coefficients sont soit des polynômes de LEGENDRE, soit des polynômes de TCHEBICHEFF

L'expérience a montré que cette dernière méthode donnait de meilleurs résultats . Chaque courbe d'efficacité d'ionisation étant représentée par un grand nombre de couples de points expérimentaux (y_i, x_i) , de 100 à 200 , nous avons utilisé des polynômes de degré 40 à 50 . Nous donnerons en annexe les détails du calcul et le programme utilisé . Cette façon de procéder élimine toute discontinuité pouvant apparaître de façon fortuite ou non reproductible sur les courbes . Cette méthode a été essentiellement utilisée dans l'étude des ions monoatomiques . Le décalage entre la portion curviligne d'une courbe et la corde qui la sous-tend est proportionnel à l'accroissement du courant ionique causé par l'entrée en compétition

avec un premier processus d'ionisation direct d'un ou plusieurs autres processus d'ionisation composés qui peuvent ainsi être décelés sur les courbes .

III.2.2. Courbes dérivées des courbes d'efficacité d'ionisation

Un changement de courbure sur une courbe est mis plus nettement en évidence en étudiant les dérivées premières ^{27,30} et secondes de celle-ci par rapport au paramètre générateur . Pour préciser certains potentiels critiques nous avons tracé dans le cas des vapeurs monoatomiques , les courbes dérivées secondes des courbes d'ionisation . Nous les avons ensuite comparées aux dérivées premières des courbes d'ionisation par impact photonique .

Rappelons qu'une ionisation par impact électronique a lieu suivant une probabilité qui varie linéairement en fonction de l'énergie des électrons d'impact alors qu'une ionisation par impact photonique fait intervenir une fonction discontinue en escalier ou fonction unitaire de Heaviside . En fait, WANNIER³¹ et GELTMAN³² ont montré que la probabilité d'ionisation $p(E)$ est donnée par une expression simple :

$$p(E) = \frac{(E - E_i)^{n-1}}{(n-1)}$$

où E_i représente le potentiel d'ionisation, et n le nombre d'électrons quittant le système où a lieu la collision ayant donné naissance à l'ionisation . D'après la loi précédente, la probabilité d'ionisation ne dépend pas de l'agent ionisant . Elle est en première approximation uniquement fonction des charges des particules et donc valable pour tous les processus d'excitation, d'ionisation et d'auto-ionisation . On peut donc s'attendre à ce que la courbe dérivée première de la courbe d'ionisation électronique reproduise la courbe d'ionisation photonique . Dans chaque cas, d'après GRASSO³³, un processus d'ionisation direct apparaît comme une fonction échelon tandis que des états autoionisants correspondent à des pics de résonance .

Le problème est de rechercher la meilleure méthode pour obtenir ces courbes dérivées . Deux techniques peuvent être envisagées.

- Les dérivées sont obtenues, expérimentalement, directement à partir des courants ioniques, méthode utilisée par MORRISON ; elle a l'avantage d'être rapide, mais nécessite un appareillage très complexe et d'un prix de revient très élevé si l'on veut obtenir des résultats précis et significatifs .

- Une deuxième technique ³³ plus simple consiste à calculer la dérivée point par point de la courbe d'ionisation préalablement enregistrée : nous utiliserons cette dernière méthode .

La dérivée première en un point de la courbe d'abscisse x_n correspondant à l'énergie E_n sera :

$$\left(\frac{dI^+}{dE} \right)_{E_n} = \left\langle \frac{\Delta I^+}{\Delta E} \right\rangle_{E_n} = \frac{J_{n+m} - J_{n-m}}{E_{n+m} - E_{n-m}}$$

$$\text{où } J_n = \sum_{k=n-2}^{n+2} (I^+)_{E_k}$$

$(I^+)_{E_k}$ étant le courant d'ion mesuré à l'énergie E_k ; m , un entier pris égal à 3 ou 5 .

En prenant $m = 3$, ce calcul revient à faire la moyenne sur cinq valeurs expérimentales du courant ionique de part et d'autre du point où la dérivée est calculée et permet de réduire les fluctuations aléatoires dues aux bruits des amplificateurs .

Cette méthode donne en chaque point une dérivée moyenne du courant ionique en fonction de l'énergie et augmente la précision par rapport à une dérivation classique .

Nous avons calculé la dérivée seconde à partir de la courbe dérivée première par la même méthode .

III.3. Etalonnage de l'échelle des énergies

La méthode R.P.D. ne conduit pas directement aux valeurs absolues des potentiels d'ionisation et d'apparition . On doit calibrer l'échelle des énergies pour atteindre ces grandeurs .

Nous avons convenu d'adopter Ag^+ comme étalon primaire et de déterminer, par rapport à son potentiel d'ionisation ramené à la valeur spectroscopique (7,574 eV), ceux des autres vapeurs métalliques ; cette courbe d'ionisation est utilisée comme courbe de référence pour l'étalonnage de l'échelle des énergies d'ionisation .

Le choix a été motivé par les faits suivants :

- la tension de vapeur de l'argent, d'utilisation aisée est suffisante à 1100°K , température moyenne de nos expériences sur les vapeurs métalliques, pour obtenir une courbe d'efficacité d'ionisation avec une bonne sensibilité
- le premier niveau excité de l'atome neutre est situé à 3,7 eV au-dessus de l'énergie correspondant à son état fondamental ; cet écart élimine donc toute possibilité d'excitation thermique et, partant, un effet parasite de dispersion énergétique au voisinage du seuil d'ionisation . Comme nous le verrons plus loin, la courbe de l'argent peut être considérée en première approximation comme linéaire sur 0,7 eV au dessus du seuil .
- l'utilisation d'une vapeur métallique comme étalon est confirmée par l'expérience . Nous montrerons, dans le chapitre suivant, que cette méthode conduit à de très bons résultats pour les potentiels d'ionisation des vapeurs monoatomiques comparées aux potentiels d'ionisation spectroscopiques .

Nous avons vérifié que cet étalonnage reste valable non seulement vers le seuil des courbes mais dans tout le domaine d'énergie habituellement exploré : de 6 à 20 eV

Cependant, comme il est difficile dans la plupart des cas d'introduire simultanément l'étalon (Ag) et l'échantillon à étudier dans la cellule de Knudsen (soit parce que ceux-ci possèdent des tensions de vapeur très différentes dans le même domaine de température, soit pour éviter plus généralement la formation de composés dans la cellule de Knudsen) , nous avons maintenu l'oxyde de carbone comme étalon secondaire pour un contrôle rapide du bon fonctionnement de l'appareil .

La courbe d'efficacité d'ionisation de CO obtenue dans les conditions opératoires précédentes est acceptable et conduit à un potentiel d'ionisation toujours compris entre 14,0 et 14,2 eV sur l'ensemble de nos expériences .

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1. A.O. NIER, Rev. Sc. Instr., 18 (1947) 398
2. R.E. FOX, W.H. HICKAM, D.J. GROVE et T. KJELDAAS, Rev. Sc. Instr., 26 (1955) 1101
3. F.N. LASSETTRE, J. Chem. Phys., 40 (1964) 1232
4. P. MARMET et L. KERWIN, Can. J. Phys., 38 (1960) 787
5. E.M. CLARKE, Can. J. Phys., 32 (1954) 764
6. B. CABAUD, R. UZAN et P. NOUNOU, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 6 (1971) 89
7. W.A. CHUPKA et M.G. INGHAM, J. Phys. Chem., 59 (1955) 100
8. B. CABAUD, Thèse de Spécialité, Université de Lyon (1963)
9. M. ACKERMAN, F.E. STAFFORD et J. DROWART, J. Chem. Phys., 33 (1960) 1784
10. P. NOUNOU, J. Chim. Phys., 40 (1966) 994
11. B. CANTONE, V. EMMA et F. GRASSO, Advances in Mass Spectrometry, Pergamon Press, 4 (1967) 599
12. R. GRAJOWER et Chava LIFSHITZ, Israel J. Chem., 6 (1968) 847
13. P. NOUNOU, J. Chim. Phys., 65 (1968) 700
14. R.K. ASUNDI et M.V. KUREPA, J. Sc. Instr., 40 (1963) 183
15. G.G. CLOUTIER et SCHIFF, Advances in Mass Spectrometry, Pergamon Press (1959)
16. S.M. GORDON, P.C. HAARHOFF et G.J. KRIGE, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 3 (1969) 13
17. J. DROWART et P. GOLDFINGER, J. Chim. Phys., 55 (1958) 721
18. DEMARIA, J. DROWART et M.G. INGHAM, J. Chem. Phys., 31 (1959) 1076
19. A. BUCHLER et J.B. BERKOWITZ-MATTUCK, J. Chem. Phys., 39 (1963) 286
20. M.B. PANISH, J. Chem. Eng. Data, 6 (1961) 592
21. D.F. AVERY, J. CUTHBERT, J.D. PROSSER et C. SILK, J. Sc. Instr. 43 (1966) 436

22. M.G. INGHAM et J. DROWART, High Temperature Technology
(New York : Mc Graw Hill) (1960) 219
23. P. MARMET, Can. J. Phys., 42 (1964) 2102
24. P. NOUNOU, Thèse, Université de Grenoble (1968)
25. J.D. MORRISON, J. Chem. Phys., 21 (1953) 1767
26. J.D. MORRISON, J. Chem. Phys., 22 (1954) 1219
27. F.H. DORMAN, J.D. MORRISON et A.J.C. NICHOLSON, J. Chem.
Phys., 32 (1960)
28. Voir par exemple : H.S.W. MASSEY et E.H.S. BURHOP, Electronic
and Ionic Impact Phenomena (Clarendon Press, Oxford, 1952)
29. G.H. WANNIER, Phys. Rev., 100 (1956) 1180
30. B.G. GIESSNER et G.G. MIESELS, 16th Annual Conference on Mass
Spectrometry and Allied Topics (1968)
31. G.H. WANNIER, Phys. Rev., 90 (1953) 817
32. S. GELTMAN, Phys. Rev., 112 (1958) 176
33. F. GRASSO, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 2 (1969) 357

INTERPRETATION DES PROCESSUS D'AUTOIONISATION

zinc - cadmium - mercure

en effet, une aide considérable à l'interprétation des processus d'ionisation .

I. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous donnerons d'abord les caractéristiques des vapeurs étudiées quant à leur composition, puis quelques indications sur les courbes d'efficacité d'ionisation .

I.1. Composition des phases vapeurs

I.1.1. Groupe IB - Cuivre - Argent - Or

Les seuls ions observés dans le spectre sont :



La figure 22 représente les variations des rapports $\frac{\text{Ag}_2^+}{\text{Ag}^+}$ et $\frac{\text{Au}_2^+}{\text{Au}^+}$ en fonction de la température . Ils sont en bon accord avec les résultats de SCHISSEL¹ pour Ag^+ et Au^+ , ceux de WHITE et coll.² ainsi que ceux de ACKERMAN et coll.³ relatifs à Ag .

Les écarts constatés (10 à 20 %) entre les différents résultats expérimentaux seraient dus essentiellement aux facteurs de correction utilisés . Cependant, d'après SCHISSEL, un tel écart aurait peu d'influence sur la valeur de l'énergie de dissociation : en effet, une erreur correspondant à un facteur multiplicatif 2 pour la valeur du rapport $\frac{\text{I}_2^+}{\text{I}^+}$ conduit à une erreur sur l'énergie de dissociation de $\pm 0,07$ eV à 1500°K pour Ag_2 et de $\pm 0,1$ eV à 1700°K pour Au_2 .

Nous n'avons pas observé d'autres ions polyatomiques dans la vapeur, ce qui semble attester sinon leur absence, du moins une très faible proportion relative :

$$\frac{\text{Ag}_3^+}{\text{Ag}^+} < 10^{-4} \quad ; \quad \frac{\text{Cu}_3^+}{\text{Cu}^+} < 10^{-5} \quad ; \quad \frac{\text{Au}_3^+}{\text{Au}^+} < 10^{-5}$$

en accord avec les résultats de la littérature¹ .

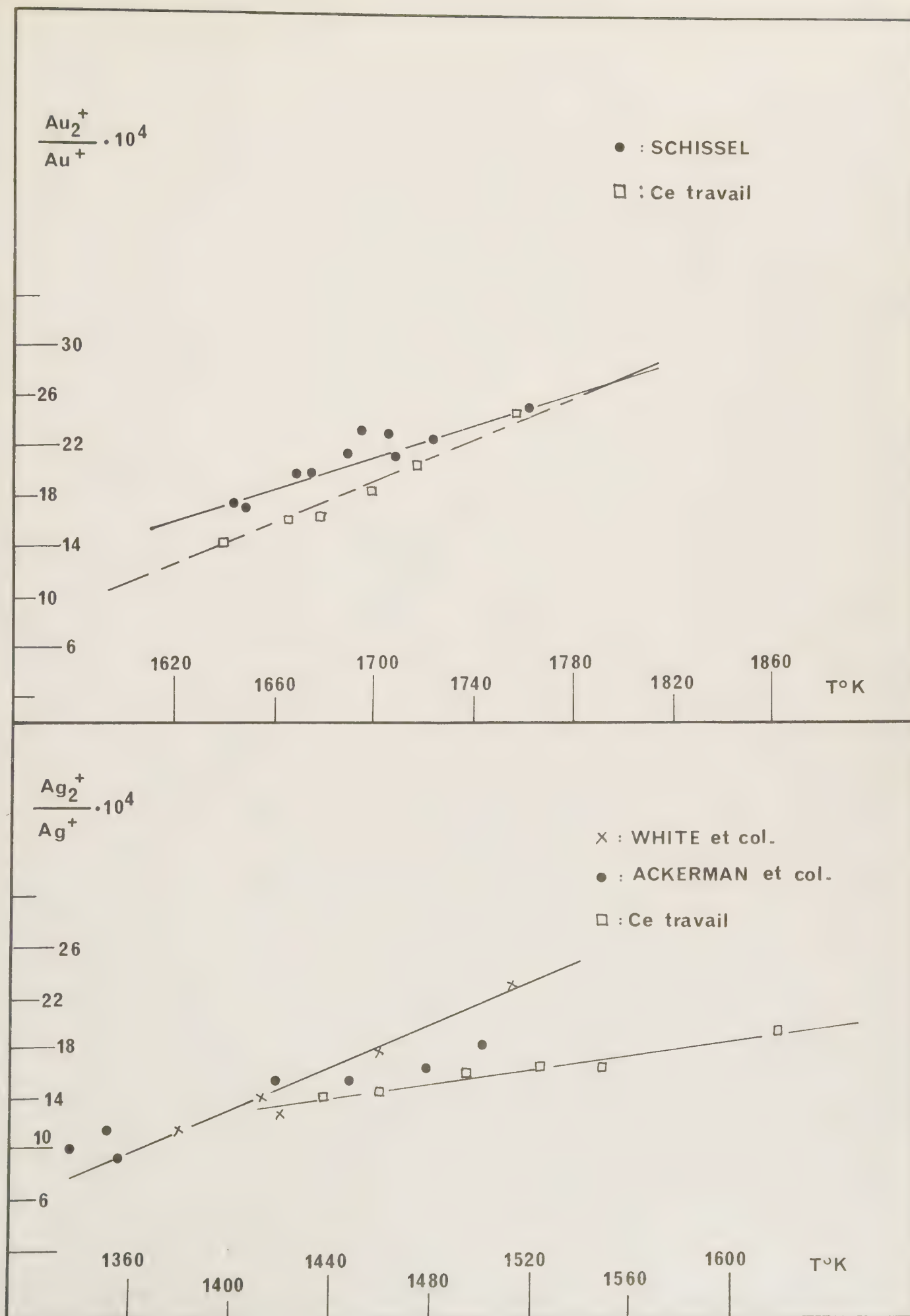


Fig. 22

Fig. 23



Fig. 24

Courant ionique (unités arbitraires)

$\text{Ag}^+ (107^+)$

$\text{Ag}_2^+ (216^+)$

11.32

9.82

9.18

8.21

eV

13

12,5

12

11,5

11

10,5

10

9,5

9

8,5

8

7,5

7

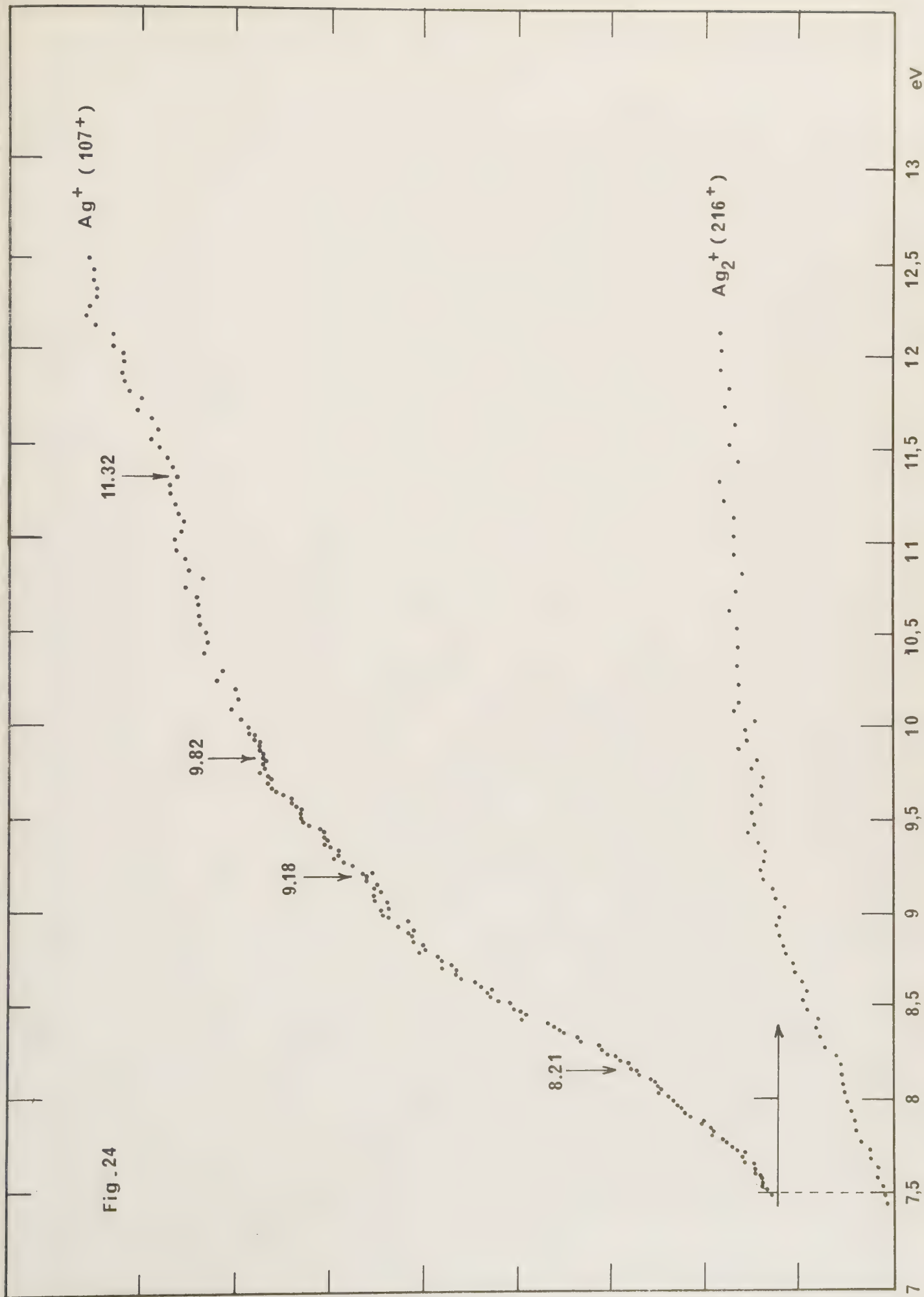


Fig - 25

Courant ionique (unités arbitraires)

$\text{Au}^+ (197^+)$

$\text{Au}_2^+ (394^+)$

11.72

10.97

9.68

eV

14,5

14

13,5

13

12,5

12

11,5

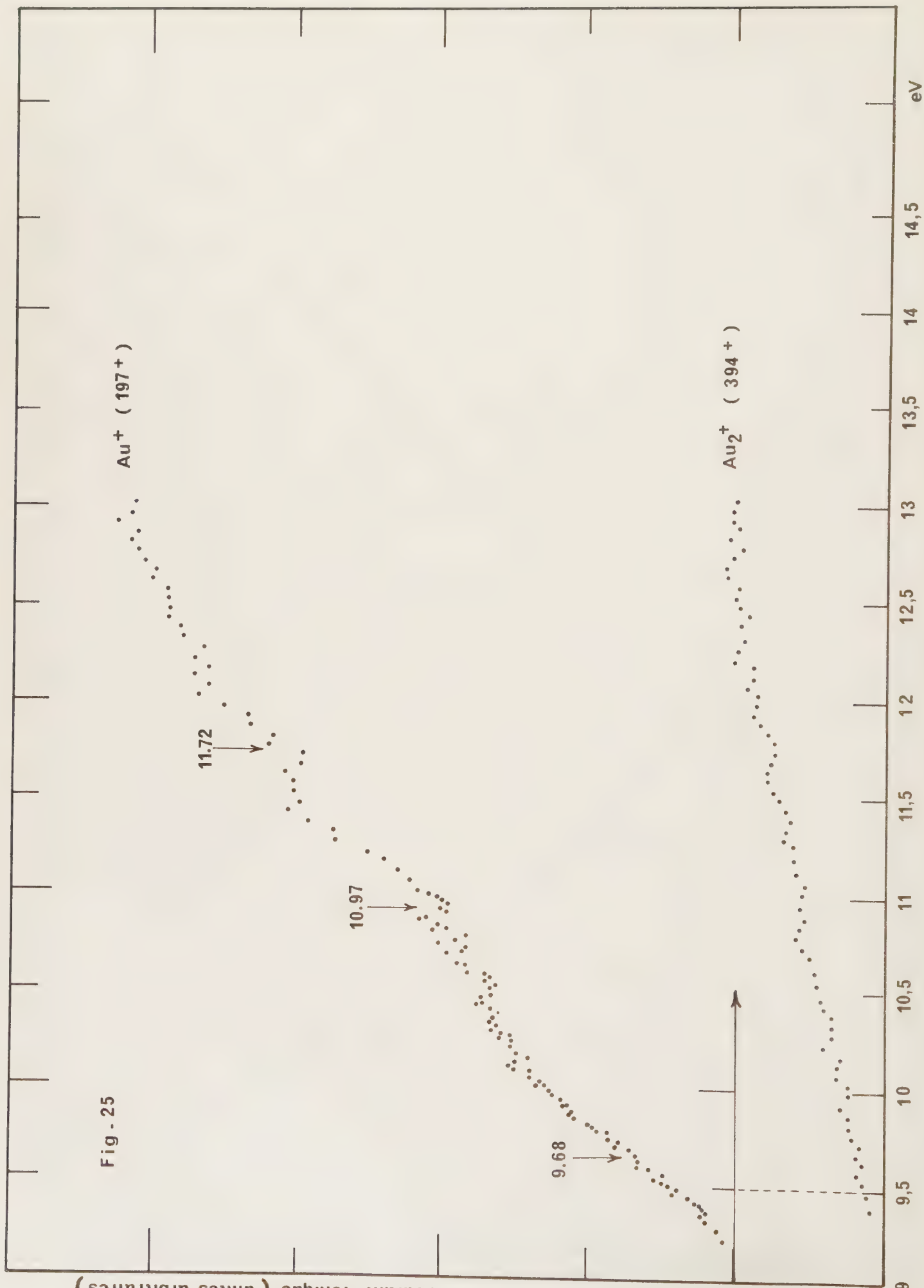
11

10,5

10

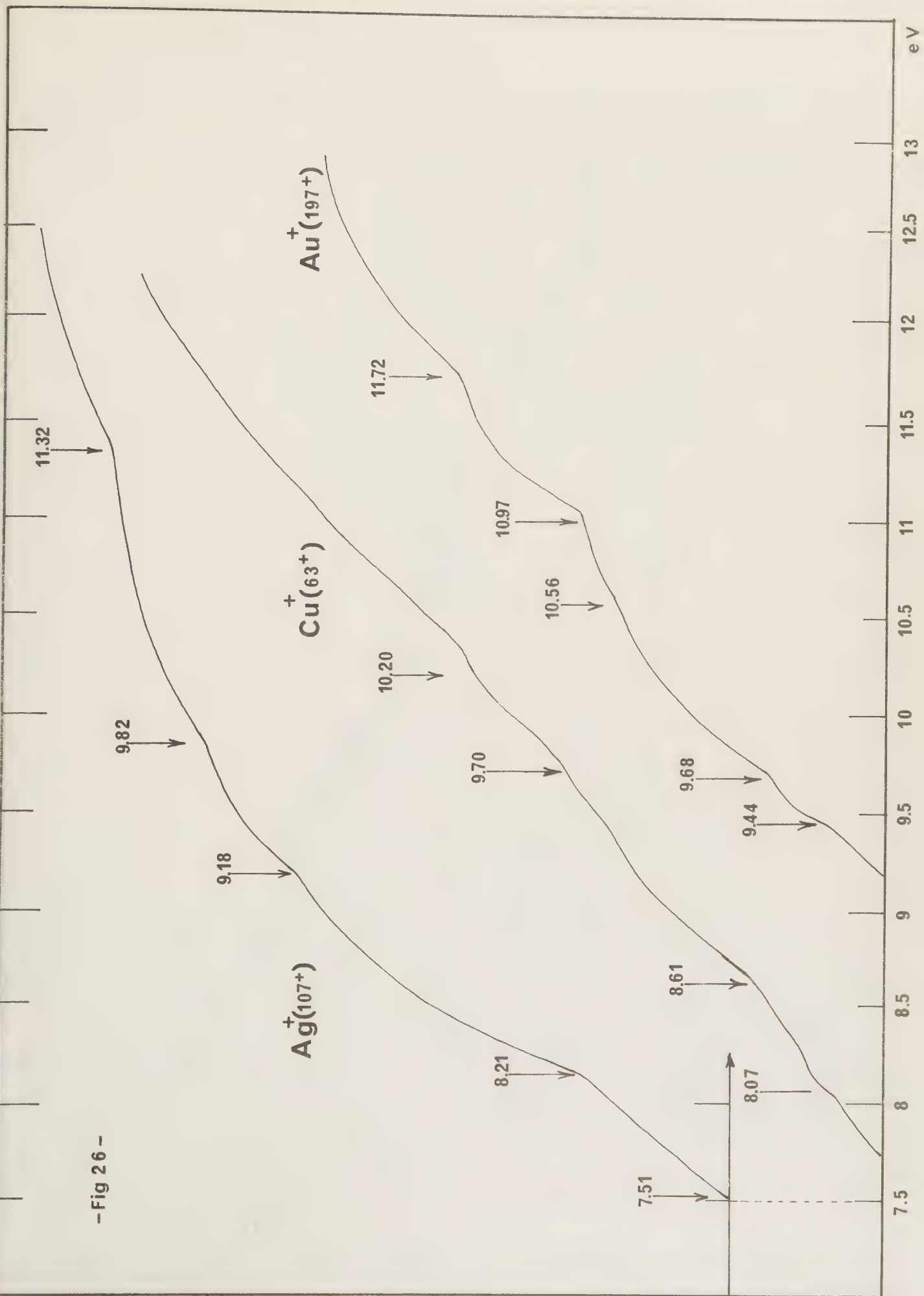
9,5

9



Courant ionique (unités arbitraires)

- Fig 26 -



courant ionique (unités arbitraires)

-Fig 27-

$\text{Ag}^+ (107^+)$



courant ionique (unités arbitraires)

- Fig 28 -

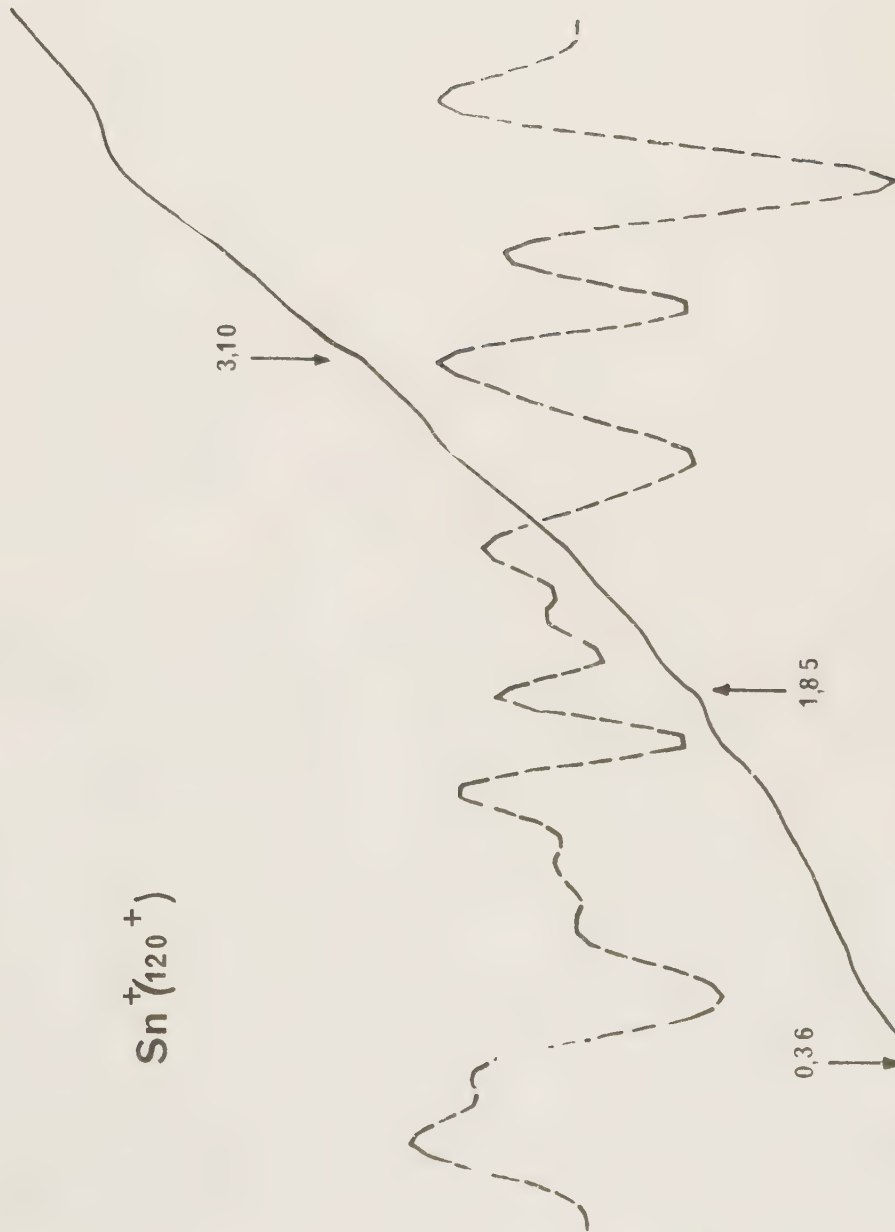
$\text{Sn}^+ (120^+)$

3,10

0,36

18,5

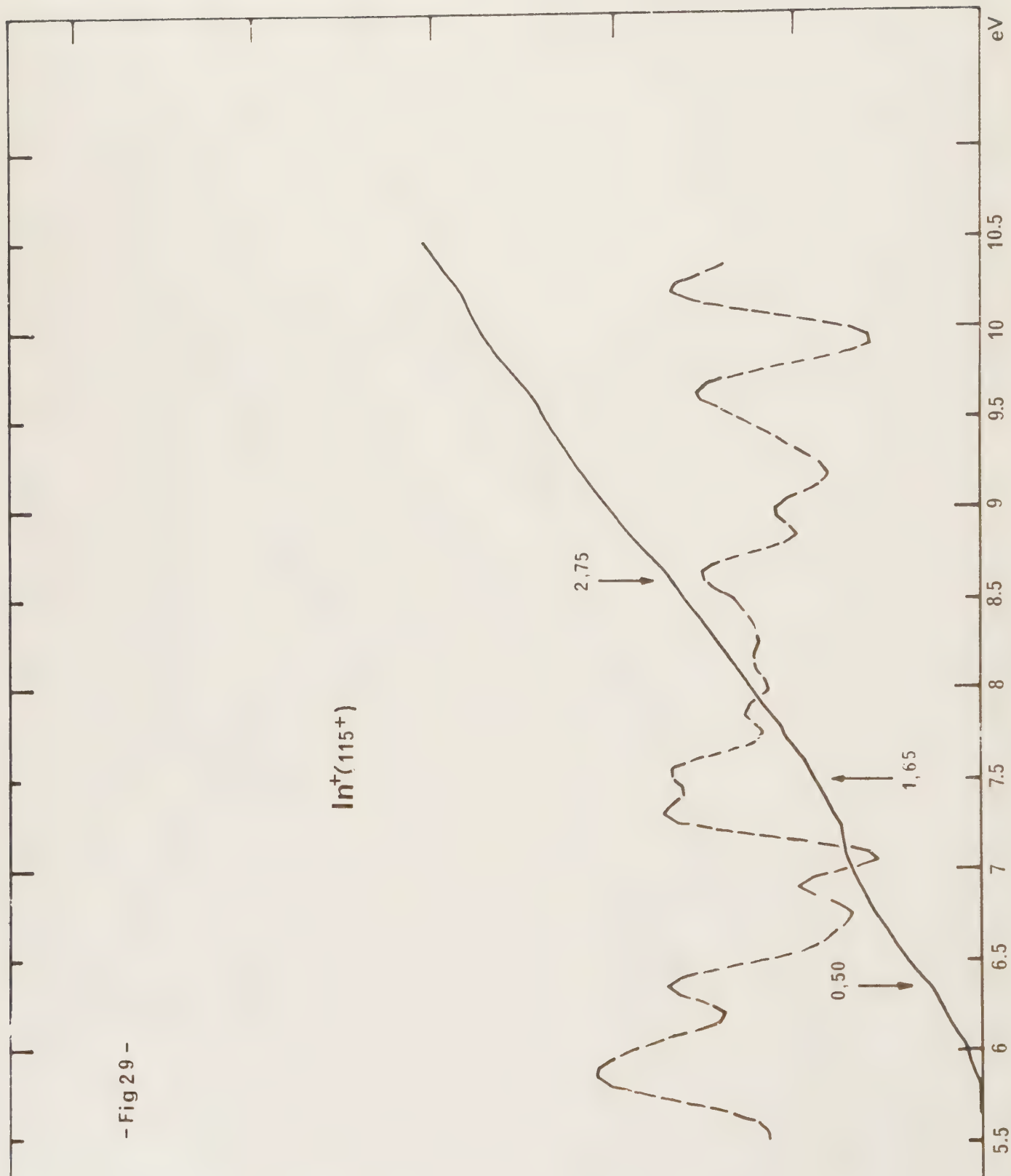
7 7.5 8 8.5 9 9.5 10 10.5 11 11.5 12 12.5 eV



courant ionique (unités arbitraires)

- Fig 29 -

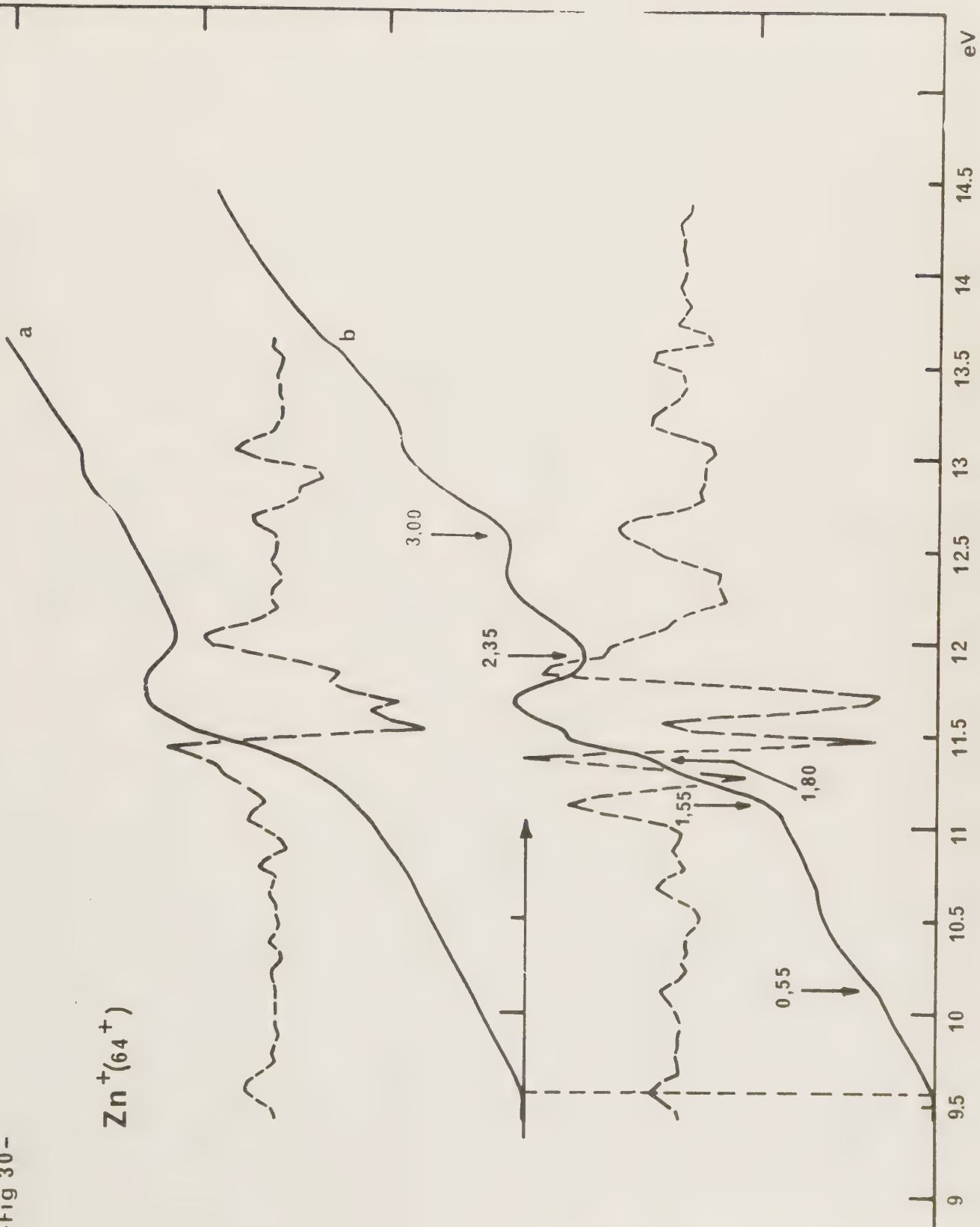
$\text{In}^+(115^+)$

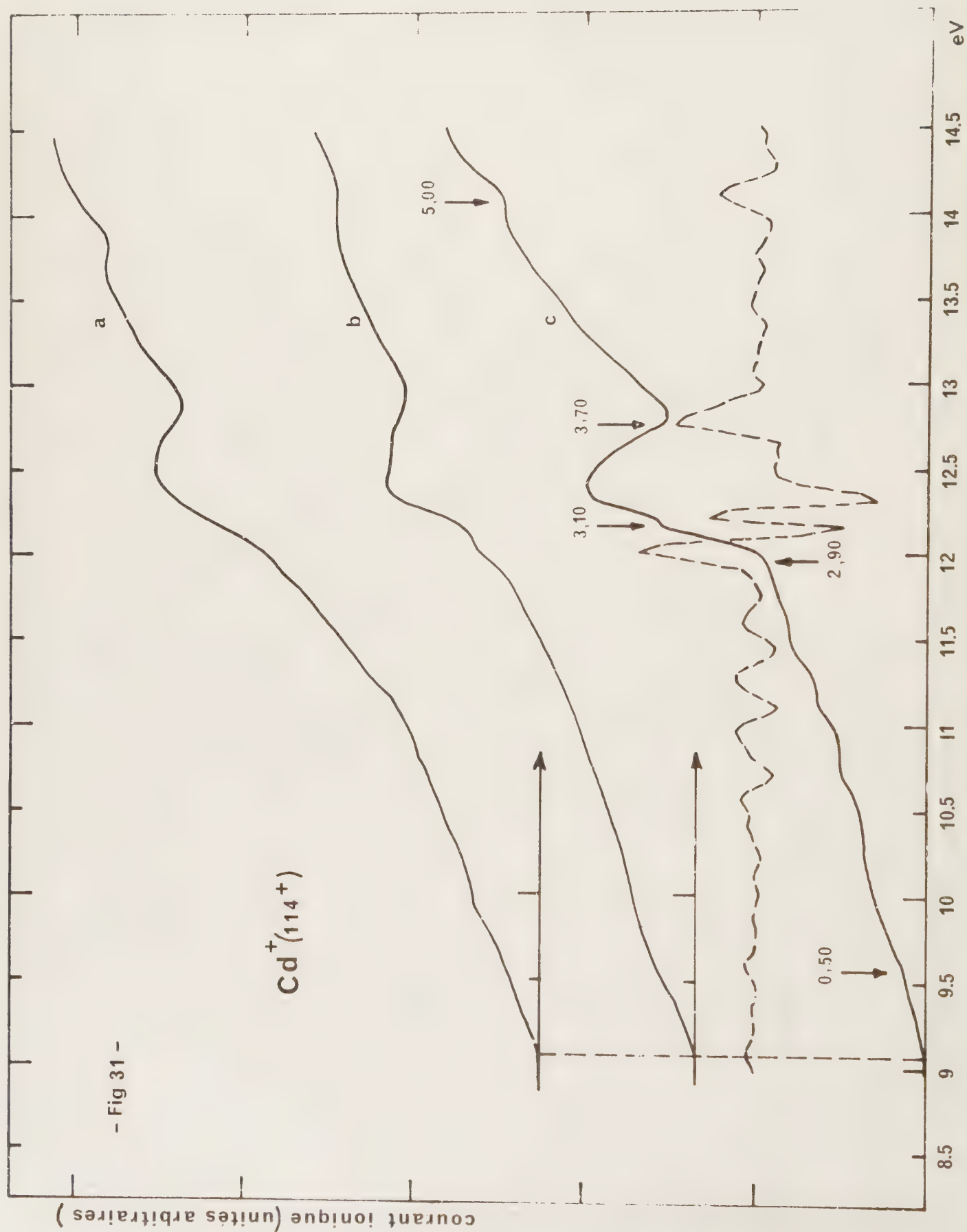


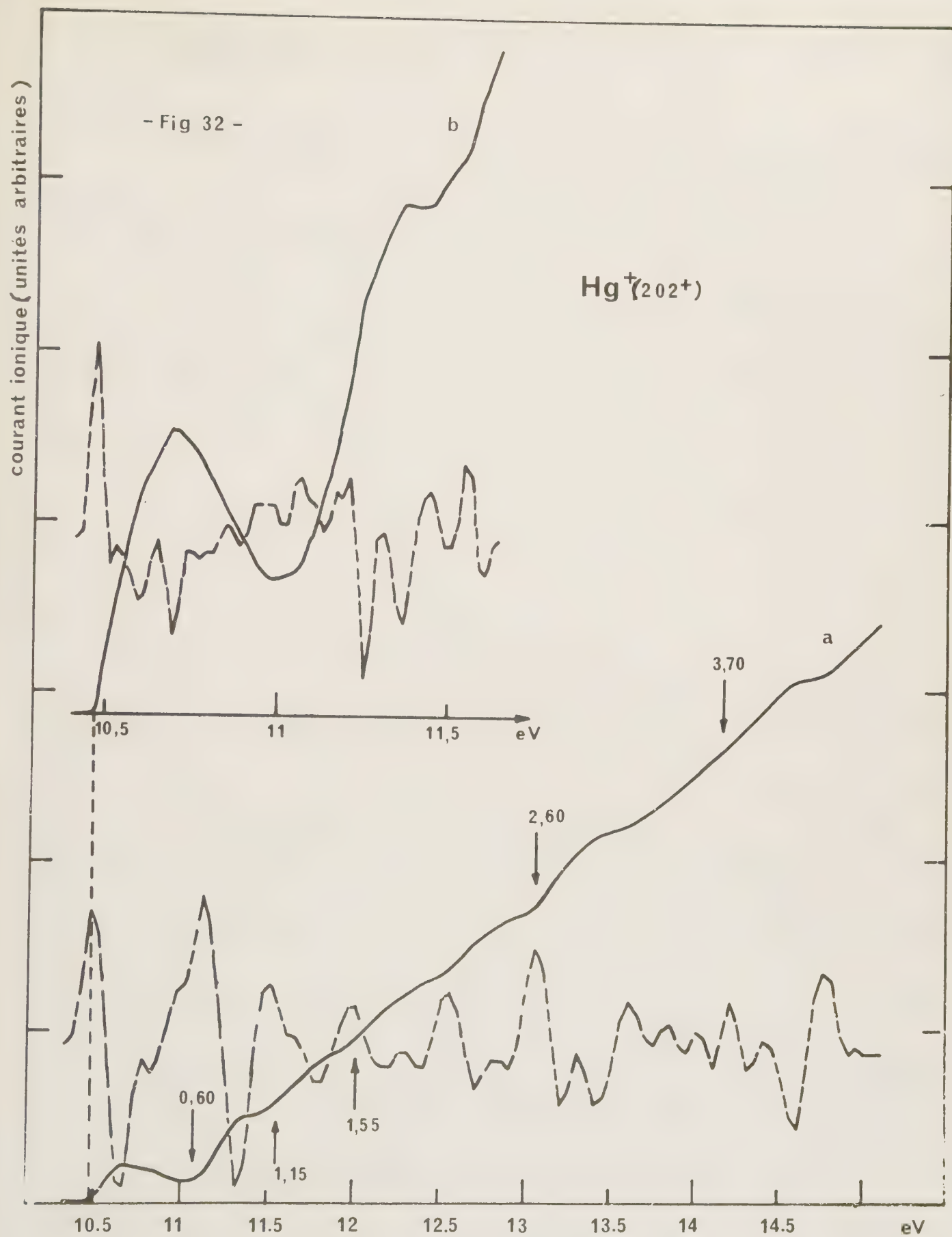
courant ionique (unités arbitraires)

-Fig 30-

$\text{Zn}^{+}(\text{64}^{+})$







Emission secondaire d'électrons (d'après BORST)

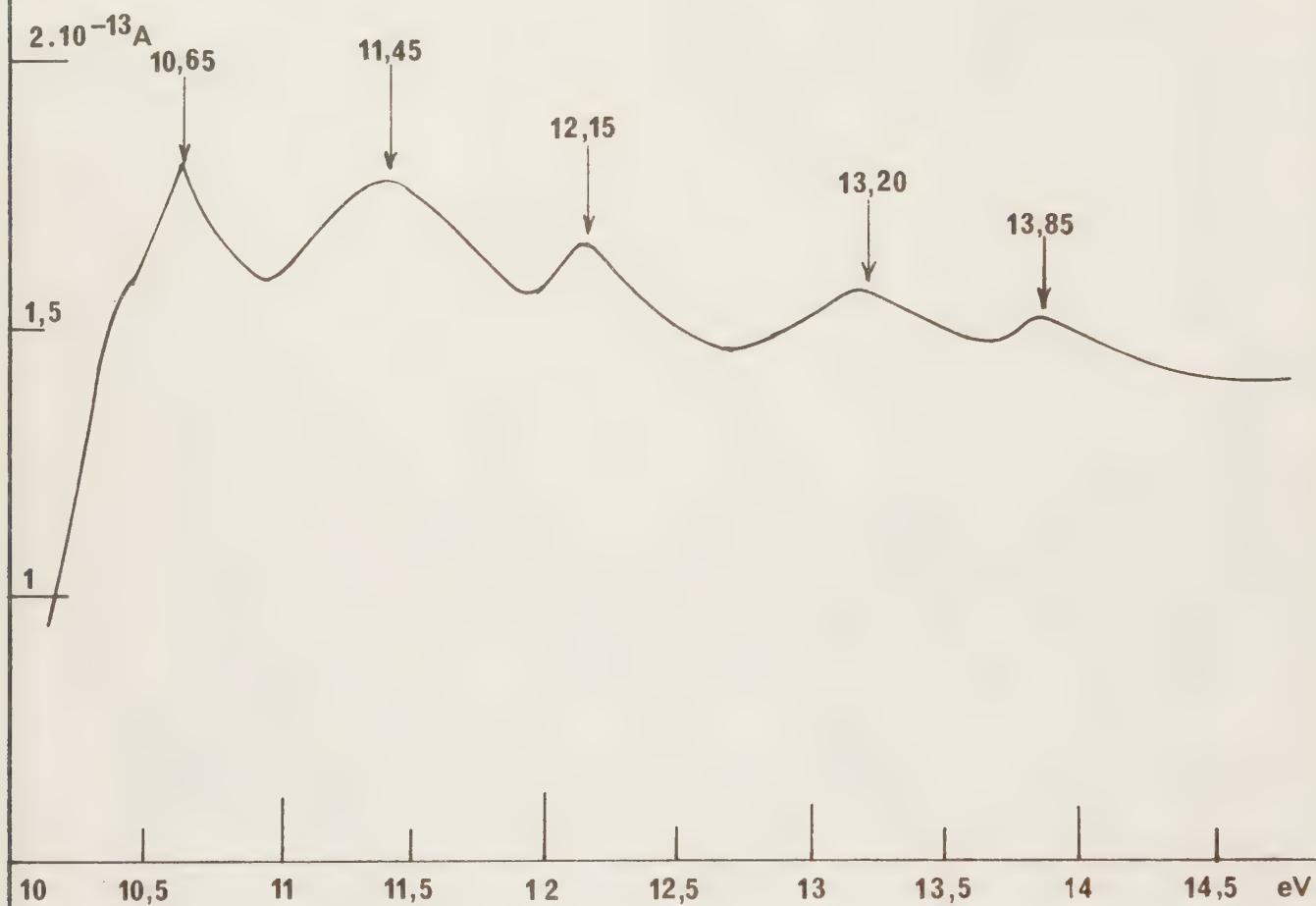


Fig. 33

Auteurs	Potentiels critiques du mercure (eV)									
NOTTINGHAM										
	0,62	1,07	1,57		2,40			3,40		
HICKAM										
	0,57									
BORST										
	0,62		1,57							
GRAJOWER										
	0,61	0,97			2,20			3,07		
BERKOWITZ										
	0,60		1,19			2,70		3,45		
Ce travail										
	0,60	1,15	1,55		2,10	2,60			3,70	

TABLEAU IV

I.1.2. Etain - Indium

Ces deux éléments appartenant à deux groupes différents (IIIA et IV A) de la classification périodique, ne possèdent pas la même composition en phase vapeur .

Les ions observés dans le spectre de la vapeur d'étain sont : Sn^+ , Sn_2^+ et Sn_3^+ , l'espèce prépondérante étant encore Sn^+ . Le rapport $\frac{\text{Sn}_2^+}{\text{Sn}^+}$ à 1570°K est voisin de $4,5 \cdot 10^{-3}$, en bon accord avec les résultats de ACKERMAN et coll.⁵. Ces auteurs ont mesuré un rapport variant de $5,2 \cdot 10^{-3}$ à $2,2 \cdot 10^{-3}$ de 1760°K à 1470°K .

La vapeur d'Indium est essentiellement monoatomique ; nous avons mesuré un rapport $\frac{\text{In}_2^+}{\text{In}^+} < 3 \cdot 10^{-5}$ à 1350°K

I.1.3. Groupe IIB - Zinc - Cadmium - Mercure

Pour les éléments de ce groupe, le spectre se caractérise encore par sa simplicité : seuls les ions monoatomiques apparaissent, nous n'avons jamais détecté de molécule diatomique .

Ce fait est en accord avec les travaux de DROWART et coll.⁶ qui estiment une énergie de dissociation voisine de zéro pour les molécules diatomiques de ce groupe . A notre connaissance, ces molécules n'ont jamais été mises en évidence en phase vapeur par spectrométrie de masse .

I.2. Courbes d'efficacité d'ionisation

Les figures 23, 24 et 25 représentent les courbes expérimentales correspondant respectivement aux ions Cu^+ et Cu_2^+ relevées entre $7,5 - 13 \text{ eV}$ à 1530°K ; Ag^+ et Ag_2^+ entre $7 - 13 \text{ eV}$ à 1450°K et Au^+ et Au_2^+ relevées entre $9 - 13 \text{ eV}$ à 1650°K . La figure 26 représente les courbes lissées suivant la méthode exposée au chapitre II à partir des points expérimentaux . Ces courbes présentent une grande analogie de structure entre elles et font apparaître un certain nombre de potentiels critiques dont les valeurs sont récapitulées dans le tableau II . Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart en énergie par rapport au premier potentiel critique ,

c'est à dire , comme nous le montrerons plus loin, le potentiel d'ionisation .

Une évolution de la structure de ces courbes en fonction de la température a été mise en évidence pour tous les ions .

La figure 27 représente les courbes relatives à l'ion Ag^+ relevées à 1530°K (a) ; 1390°K (b) et 1290°K (c) . Les températures sont celles de la cellule de Knudsen . Ces courbes reproduisent, dans leur ensemble, la structure observée sur la figure 26 ; les discontinuités qu'elles font apparaître (potentiels critiques) se retrouvent aux mêmes valeurs d'énergie d'ionisation de sorte qu'elles peuvent être considérées comme des jalons fixes des portions qu'elles découpent sur chaque courbe . L'évolution en fonction de la température apparaît dans l'amplitude de ces portions de courbes entre 2 potentiels critiques . A basse température, la courbe d'ionisation présente des domaines beaucoup plus marqués malgré la perte de sensibilité indiquée sur la courbe par une erreur plus grande dans l'enregistrement des points expérimentaux .

L'étain et l'indium présentent des courbes d'efficacité d'ionisation voisines dans leur structure . Celle-ci présente des accidents moins prononcés que pour les éléments des groupes IB et IIB.

Les figures 28 et 29 représentent les courbes d'ionisation lissées et les courbes dérivées secondes correspondantes . Ces courbes sont relevées à 1570°K entre 7 - 12 eV pour Sn^+ et 1350°K entre 5,5 - 11 eV pour In^+ .

Les courbes d'efficacité d'ionisation relatives au 3ème groupe de vapeur (Zinc, Cadmium et Mercure) présentent également de grandes analogies entre elles . L'étude de leur évolution en fonction de la température nous a permis d'en préciser la structure fine.

Les courbes d'ionisation relatives à Zn^+ ont été relevées à 700°K (figure 30a) et à 600°K (figure 30b) entre 9 - 14,5 eV . Celles relatives à Cd^+ ont été relevées, figure 31, entre 9 - 14,5 eV pour trois températures différentes : 670°K (a) , 610°K (b) et 520°K(c) . Comme pour l'argent, on note une évolution continue de ces courbes avec la température .

TABLEAU II

POTENTIELS CRITIQUES DES VAPEURS MONOATOMIQUES (eV)

Cu^+	Ag^+	Au^+	Sn^+	In^+	Zn^+	Cd^+	Hg^+
$7,71 \pm 0,05$	$7,51 \pm 0,05$	$9,21 \pm 0,05$	$7,28 \pm 0,07$	$5,85 \pm 0,07$	$9,57 \pm 0,07$	$9,07 \pm 0,07$	$10,47 \pm 0,05$
$8,07 \pm 0,07$ (0,36)	$8,21 \pm 0,07$ (0,70)	$9,44 \pm 0,07$ (0,23)	$7,64 \pm 0,07$ (0,36)	$6,35 \pm 0,07$ (0,50)	$10,12 \pm 0,07$ (0,55)	$9,57 \pm 0,07$ (0,50)	$11,07 \pm 0,07$ (0,60)
$8,61 \pm 0,07$ (0,90)	$9,18 \pm 0,07$ (1,57)	$9,68 \pm 0,07$ (0,47)	$9,13 \pm 0,07$ (1,85)	$7,50 \pm 0,07$ (1,65)	$11,12 \pm 0,07$ (1,55)	$11,97 \pm 0,07$ (2,90)	$11,62 \pm 0,07$ (1,15)
$9,70 \pm 0,07$ (1,99)	$9,82 \pm 0,07$ (2,31)	$10,56 \pm 0,07$ (1,35)	$10,38 \pm 0,07$ (3,10)	$8,60 \pm 0,07$ (2,75)	$11,37 \pm 0,07$ (1,80)	$12,17 \pm 0,07$ (3,10)	$12,02 \pm 0,07$ (1,55)
$10,20 \pm 0,07$ (2,49)	$11,32 \pm 0,07$ (3,81)	$10,97 \pm 0,07$ (1,29)		$9,65 \pm 0,07$ (3,80)	$11,92 \pm 0,07$ (2,35)	$12,77 \pm 0,07$ (3,70)	$14,17 \pm 0,07$ (3,70)
		$11,72 \pm 0,07$ (2,04)			$12,57 \pm 0,07$ (3,00)	$14,07 \pm 0,07$ (5,00)	

TABLEAU III

POTENTIELS D'IONISATION DES VAPEURS METALLIQUES (eV)

Ions	Ce Travail	Valeurs Spectroscopiques (ref 8)	Autres Valeurs
Ag^+	-----	7,574	$7,581 \pm 0,027$ (ref 9)
Ag_2^+	$7,35 \pm 0,07$		
Cu^+	$7,71 \pm 0,05$	7,724	$7,699 \pm 0,016$ (ref 9)
Cu_2^+	$7,37 \pm 0,10$		
Au^+	$9,21 \pm 0,05$	9,223	
Au_2^+	$9,07 \pm 0,10$		
Sn^+	$7,28 \pm 0,07$	7,342	
Sn_2^+	$7,13 \pm 0,10$		
In^+	$5,85 \pm 0,07$	5,785	$5,8 \pm 0,3$ (ref 10) $5,8 \pm 0,5$ (ref 11)
Zn^+	$9,57 \pm 0,07$	9,391	
Cd^+	$9,07 \pm 0,07$	8,991	$8,93 \pm 0,05$ (ref 12) $9,0 \pm 0,2$ (ref 13)
Hg^+	$10,47 \pm 0,05$	10,43	

Enfin , nous avons représenté, figure 32a , la courbe relative à Hg^+ entre 10,40 - 15 eV à 320°K . La portion de courbe comprise entre le seuil d'ionisation et 11,5 eV , figure 32b , fait apparaître une structure tout à fait particulière, structure que l'on retrouve sur les courbes d'auteurs utilisant des techniques en impact électronique différentes de la nôtre .

Les valeurs des potentiels critiques déduits de ces courbes, confirmées par la position des pics des courbes dérivées, sont récapitulées dans le tableau II .

II. DISCUSSION

II.1. Influence de la température

L'influence de la température sur les courbes d'efficacité d'ionisation est nette comme le montrent les figures 27, 30 et 31 .

Nous allons essayer d'en tirer une conclusion générale, tout au moins en ce qui concerne les vapeurs monoatomiques . On peut admettre en première approximation, pour ces vapeurs monoatomiques , que les processus d'ionisation dissociatifs peuvent être négligés. On devait envisager la contribution de tels processus, car essentiellement liés à la composition de la vapeur, et par suite à la température, ils évoluent avec celle-ci . On verra , lors de l'étude des ions polyatomiques, que ces processus sont prépondérants .

On est ainsi amené à admettre , dans le cas des ions monoatomiques, que la structure des courbes doit correspondre à la population successive d'états excités très peu espacés d'une série de Rydberg. Une diminution de la population de certains de ces états excités avec la température ferait apparaître des transitions subsistantes vers d'autres états excités en recouvrement avec les précédents . Ce phénomène est particulièrement net pour le Cadmium, figure 31 : lorsque la température croît, les courbes semblent tendre vers une courbe limite qui en serait l'enveloppe . A hautes températures, certains potentiels critiques peuvent disparaître : le potentiel à 0,50 eV au dessus du seuil pour le zinc et le cadmium. Ceci pourrait expliquer la structure moins bien définie de certaines

courbes de la littérature , comme, par exemple, les courbes de HICKAM²⁷ relatives au zinc et cadmium . Cette interprétation rejoint celle de l'élargissement des raies en spectroscopie d'absorption .

II.2. Potentiels d'ionisation

II.2.1. Atomes

Nous avons récapitulé dans le tableau III les valeurs des potentiels d'ionisation déduites des courbes d'ionisation . La courbe de l'Argent conduit à un potentiel de $7,51 \pm 0,05$ eV très proche du potentiel spectroscopique⁸ : 7,574 eV . Comme nous l'avons indiqué au chapitre II, les valeurs des potentiels d'ionisation ont été déterminées en prenant comme étalon Ag^+ ramené à son potentiel spectroscopique . Pour cette raison, ce dernier potentiel ne figure pas dans le tableau III .

Nos résultats sont comparés avec les valeurs spectroscopiques tirées des tables de MOORE⁸ et les valeurs de la littérature . Ils sont en bon accord avec les premières, l'écart est toujours inférieur à 0,08 eV sauf pour le zinc . Il existe peu de valeur, à notre connaissance , dans la littérature des potentiels d'ionisation des vapeurs métalliques . Les précisions indiquées par MANN⁹ (tableau III) semblent quelque peu surestimées pour des mesures réalisées à l'aide d'une source du type R.P.D.

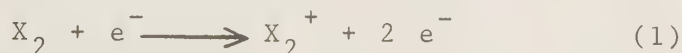
L'examen du tableau III, nous permet de conclure que l'on obtient dans tous les cas le potentiel d'ionisation adiabatique de l'atome : potentiel correspondant à une transition du niveau fondamental de l'atome neutre vers le niveau fondamental de l'ion. Les premiers états excités de ces atomes neutres se situent en général à des énergies de plusieurs dixièmes d'électron volt au-dessus des niveaux fondamentaux. Par conséquent, les calculs qui tiennent compte des transitions à partir de ces états excités peuplés thermiquement conduisent à des variations très faibles et négligeables devant les erreurs expérimentales pour les potentiels d'ionisation dans les domaines de températures de nos mesures .

II.2.2. Molécules diatomiques

A notre connaissance, les valeurs de ces potentiels déterminées par impact électronique, n'existent pas dans la littérature. Toutes les valeurs relatives aux ions diatomiques du tableau III se situent sensiblement en-dessous de celles correspondant aux atomes. Les écarts sont respectivement égaux à 0,34, 0,22 et 0,14 eV pour le cuivre, l'argent et l'or, écart qui semble donc être inversement proportionnel au nombre total d'électrons de l'atome.

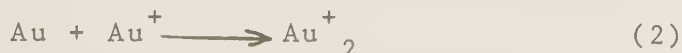
SCHISSEL¹ a montré que le potentiel d'ionisation de Au_2 devait être légèrement inférieur à celui de Au, mais par suite, de la faible intensité du pic Au_2^+ il n'a pu donner une valeur exacte de ce potentiel d'ionisation.

En raison de la faible quantité des ions diatomiques détectés il nous a semblé utile de rechercher le processus d'ionisation le plus probable conduisant à l'apparition de tels ions, à priori, les valeurs des potentiels d'ionisation très voisines de celles des atomes répondent à la question, c'est-à-dire que la formation des ions X_2^+ doit être essentiellement due à un processus d'ionisation direct :



en accord avec les travaux de ACKERMAN³, SCHISSEL¹ qui ont mis en évidence ces molécules diatomiques en spectrométrie de masse. Ces molécules avaient déjà été détectées en spectroscopie optique par RUAMPS¹⁴, KLEMAN et coll¹⁵.

SCHISSEL envisage, pour la formation de Au_2^+ une réaction ion - molécule du type



pour une telle réaction, l'intensité ionique Au_2^+ est proportionnelle au carré de la pression de Au.

Si on examine les variations des rapports $\frac{\text{Au}_2^+}{\text{Au}^+}$ et $\frac{\text{Ag}_2^+}{\text{Ag}^+}$

en fonction de la température, figure 22, on constate qu'ils suivent une loi de puissance comprise entre 1 et 2 . La formation des ions X_2^+ ne serait donc pas due à un processus unique . Cependant, nous pouvons admettre que des réactions d'attachement du type (2) sont quantitativement peu importantes pour la formation des ions X_2^+ et que le processus d'ionisation direct resterait prépondérant .

II.3. Structure fine des courbes d'efficacité d'ionisation . Interprétation des processus d'ionisation .

Les courbes d'efficacité d'ionisation des vapeurs monoatomiques ne sont pas uniformément linéaires, mais tantôt linéaires , tantôt curvilignes . Nous allons essayer d'en donner une interprétation.

Au voisinage du seuil d'ionisation, toutes les courbes présentent une partie linéaire qui correspond à l'ionisation directe de l'atome : $X + e^- \longrightarrow X^+ + 2 e^-$.

Les valeurs des potentiels d'ionisation confirment cette hypothèse . Au dessus de ce seuil et parfois même très près : (à 0,36 eV), les courbes présentent des brisures qui ne peuvent toutes être interprétées comme dues à de nouveaux processus directs conduisant à des états excités de l'ion, de tels processus correspondraient en principe à une nouvelle portion linéaire de la courbe avec changement de pente .

Nous allons essayer de montrer que l'on peut interpréter ces brisures et les écarts à la linéarité qui en résultent comme des processus d'autoionisation venant se superposer et même perturber l'ionisation directe .

Nous examinerons successivement les courbes de chaque groupe d'atomes .

II.3.I. Groupe IB

Peu de résultats relatifs à l'ionisation des atomes de ce groupe existent dans la littérature que ce soit en impact électro-

nique ou photonique. BLAIS et MANN⁴ ont, cependant, publié en 1961 des courbes d'efficacité d'ionisation relatives à ces atomes ce qui nous a permis de comparer nos résultats aux leurs.

Le cuivre, l'argent et l'or, dans leur état fondamental ont une configuration électronique

$$(m-1)d^{10}ms(^2S_{1/2}) \quad (m = 4, 5, 6)$$

De nombreux niveaux excités correspondant à des transitions du type :

$$(m-1)d^{10}ms \longrightarrow (m-1)d^9ms\,md$$

possèdent des énergies supérieures à celle du niveau fondamental de l'ion $(m-1)d^{10}(^1S_0)$. Une résonance peut apparaître entre ces niveaux discrets et le continuum au dessus du niveau fondamental de l'ion. Ces vapeurs métalliques sont connues pour donner, en spectroscopie d'absorption, de nombreuses raies larges et diffuses attribuées en général à de l'autoionisation.

Argent :

La première partie de la courbe comprise entre 7,51 et 8,21 eV qui paraît linéaire sur les figures 24 et 26 fait apparaître une structure curviligne figure 27c, qui peut être attribuée au processus d'autoionisation des niveaux $^4D_{5/2}$ et $^2F_{5/2}$ de la configuration $4d^95s(^3D)5p$. SHENSTONE a montré que ces niveaux pouvaient autoioniser en donnant des raies diffuses.

Beaucoup plus important est l'écart à la linéarité entre 8,21 et 9,18 eV. MANN observe également un tel phénomène entre 8,0 et 9,20 eV, et l'attribue à l'autoionisation des 4 niveaux $^2P_{3/2, 1/2}$; $^2D_{3/2}$; $^4D_{1/2}$ de la configuration précédente.

Le domaine compris entre 9,18 et 9,82 serait dû à une autoionisation¹⁶ des niveaux $^2D_{5/2}$ et $^2P_{1/2, 3/2}$ de la configuration $4d^95s(^1D)5p$, situés sensiblement à 1,53 eV au dessus du niveau fondamental de l'ion .

Nous pourrions envisager un processus d'ionisation dissociatif à partir de la molécule Ag_2 pour le potentiel critique 9,18 eV. En effet, le potentiel d'apparition de Ag^+ , pour ce dernier mécanisme, calculé par la relation :

$$\text{PA}(\text{Ag}^+) = D_0^0 (\text{Ag}_2^+) + \text{P.I.} (\text{Ag})$$

est de 9,25 eV en adoptant pour $D_0^0 (\text{Ag}_2^+)$ la valeur 1,74 eV indiquée par GAYDON¹⁷. Ce résultat est très voisin de notre valeur expérimentale 9,18 eV. Cependant la contribution de ce processus d'ionisation doit être négligeable ici. En effet, les molécules diatomiques sont en trop faible quantité dans la vapeur pour donner, par dissociation sous impact électronique, des ions contribuant pour une part importante au courant ionique total Ag^+ .. De même l'allure de la courbe n'indique pas un tel processus dissociatif qui devrait se caractériser par un changement de pente sans retour à la courbe d'origine.

Le domaine compris entre 9,82 et 11,32 eV pourrait correspondre aux états $^4\text{D}_{3/2}$ et $^4\text{D}_{5/2}$ de la configuration $4\text{d}^9 5\text{s}(^3\text{D})6\text{s}$ connus pour autoioniser en spectroscopie d'absorption¹⁶. Le potentiel critique 11,32 eV peut marquer, en fait, un retour au processus d'ionisation directe et non l'apparition de nouveaux processus d'autoionisation.

Cuivre :

Pour le cuivre, les niveaux d'énergie équivalents à ceux de l'argent et responsables de l'autoionisation dans la configuration $3\text{d}^9 4\text{s} 4\text{p}$ sont situés en dessous du potentiel d'ionisation et ne peuvent donc autoioniser. On doit donc s'attendre à trouver une courbe quelque peu différente. C'est en fait le cas, figure 26 au voisinage du seuil, la courbe ne présente pas d'écart à la linéarité aussi important que celui observé pour Ag^+ à 8,21 eV.

Dans la partie linéaire comprise entre 7,71 et 8,61 eV et attribuée à un premier processus d'ionisation directe, on observe, à 8,07 eV, un processus d'autoionisation que nous avons attribué aux niveaux $^2\text{D}_{3/2}$ et $^2\text{D}_{5/2}$, dans les configurations $3\text{d}^9 4\text{s}(^3\text{D})5\text{s}$ et $3\text{d}^9 4\text{s}(^1\text{D})5\text{s}$. Des transitions vers ces niveaux donnent des raies diffuses¹⁸.

Les domaines compris entre 8,61 et 9,70 eV ; 9,70 et 10,20 eV sont certainement dus à des processus d'autoionisation mais, étant donné le grand nombre de niveaux dans ce domaine d'énergie, il serait illusoire de vouloir attribuer ces potentiels critiques à l'un quelconque de ces niveaux. Alors que la courbe de BLAIS est continue entre 8,5 et 11 eV, on observe sur la courbe, figure 26, un potentiel critique à 10,20 eV (2,49 eV) que nous attribuons à un nouveau processus d'autoionisation. On ne doit cependant pas négliger la contribution d'un processus d'ionisation directe conduisant au premier état excité de l'ion $3d^9 4s(^3D_3)$ situé à 2,64 eV au dessus du niveau fondamental de l'ion. En principe, un tel processus devrait correspondre à une augmentation continue du courant ionique mais, comme nous l'avons déjà indiqué, le recouvrement des différents processus peut facilement conduire à notre courbe.

Or :

Seuls treize niveaux ont été localisés¹⁹ au dessus du potentiel d'ionisation pour la configuration $5d^9 6s 6d$. La courbe d'efficacité d'ionisation est assez semblable à celle de l'argent. Elle présente plusieurs potentiels critiques séparés par des écarts à la linéarité importants alors que la courbe de BLAIS ne semble présenter qu'un écart à la linéarité entre 9,5 et 10,60 eV. Le domaine compris entre 9,21 eV et 10,97 eV doit correspondre, avec les potentiels critiques, à 9,44 ; 9,68 et 10,56 eV, à l'autoionisation de certains niveaux de la configuration $5d^9 6s 6d$.

Au delà de 10,97 eV (1,76 eV) les brisures observées sur la courbe peuvent être attribuées (avec les mêmes réserves que celles que nous avons faites pour le cuivre) à de nouveaux processus d'ionisation conduisant à des états excités de l'ion.

Conclusion :

L'étude de la structure fine des courbes d'efficacité d'ionisation des éléments du groupe IB nous a permis de mettre en évidence des phénomènes d'autoionisation en relation avec certaines raies

diffuses observées en spectroscopie d'absorption par plusieurs auteurs. Ces courbes présentent une caractéristique commune : elles sont formées par des portions curvilignes s'étendant sur des faibles domaines d'énergie toujours inférieurs à 1 eV et présentant un maximum d'amplitude avec une décroissance rapide vers les hautes énergies. Il y a en fait recouvrement de tous ces domaines, par suite, il est très difficile de localiser exactement le commencement de chacun d'eux.

Sur la courbe de Ag^+ on relève les plus grands écarts à la linéarité en accord avec les résultats de SHENSTONE qui a montré que de nombreuses raies présentaient une largeur tout à fait anormale pour l'argent.

Nous négligeons pour ces trois éléments, les processus d'ionisation dissociatifs et pensons que la contribution à l'ionisation de processus conduisant à des états excités de l'ion est assez faible sans pour cela être négligeable.

II.3.2. Etain - Indium

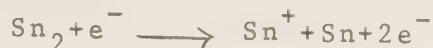
Les courbes d'efficacité d'ionisation relatives à ces deux atomes sont assez semblables et différentes de celles des atomes précédents dans leur allure générale. Elles sont plus linéaires et si des processus d'autoionisation contribuent encore à leur structure les sections efficaces de ces processus s'étendent sur un domaine d'énergie beaucoup plus important.

Etain :

Le potentiel critique observé à 0,36 eV au dessus du seuil pourrait être attribué à la formation de l'ion dans l'état excité $^2\text{P}_{3/2}$, situé à 0,527 eV au-dessus du niveau fondamental de l'ion ; Cependant, compte tenu de la structure de la courbe, il pourrait aussi être attribué à des processus d'autoionisation.

Le deuxième potentiel critique (1,85 eV) semble correspondre à un changement de pente figure 28 et indiquer l'entrée en compétition

d'un nouveau processus de formation des ions Sn^+ à partir de molécules Sn_2 , suivant le schéma réactionnel .



En effet, le potentiel d'apparition de l'ion Sn^+ , $\text{PA}(\text{Sn}^+)$, calculé par la relation :

$$\text{PA}(\text{Sn}^+) = D_o^0 (\text{Sn}_2) + \text{P.I.}(\text{Sn})$$

est de $9,27 \text{ eV} \pm 0,25 \text{ eV}$ en adoptant pour $D_o^0 (\text{Sn}_2)$ la valeur $1,99 \text{ eV} \pm 0,18 \text{ eV}$ calculée par ACKERMAN ⁵, valeur très proche de celle de $9,13 \text{ eV}$ obtenue expérimentalement.

Compte tenu des remarques faites à propos des atomes précédents, ce processus n'est certainement pas le seul à contribuer au changement de pente dans ce domaine d'énergie. Bien que le rapport $\frac{\text{Sn}_2^+}{\text{Sn}^+}$ soit supérieur à celui de $\frac{\text{Ag}_2^+}{\text{Ag}^+}$, un tel processus de fragmentation doit cependant demeurer peu important.

Le troisième potentiel critique à $3,10 \text{ eV}$ indiquerait de nouveaux processus d'autoionisation. Nous ne possédons cependant pas suffisamment de données spectroscopiques pour identifier de tels processus.

Indium :

L'examen de la courbe de l'indium est intéressant, MARR et HEPPINSTALL ²⁰ ont en effet étudié la courbe d'absorption de la vapeur d'indium, et mis en évidence cinq transitions vers des états susceptibles d'autoioniser dans le domaine d'énergie : $6,95-7,55 \text{ eV}$. La configuration électronique de l'état fondamental de l'atome d'indium est $5s^2 5p^2 \text{ } ^2\text{P}_{1/2}$. Ces transitions correspondant à l'excitation d'un électron $5s$ sur un niveau $5p$ situé au dessus du niveau fondamental de l'ion : $5s^2 ({}^1\text{S}_0)$, avec des valeurs comprises entre -9 et -30 pour le paramètre de FANO ²¹.

Le premier potentiel critique (0,5 eV) mis en évidence de façon reproductible, ne correspond cependant à aucun état connu en spectroscopie optique.

Le pic anormalement large observé sur la courbe dérivée seconde et correspondant au potentiel critique situé à 1,65 eV au dessus du potentiel d'ionisation est attribué à l'autoionisation des niveaux $5s\ 5p^2$ sans pouvoir attribuer plus particulièrement ce potentiel à une transition déterminée. Les valeurs négatives de q calculées par MARR et HEPPINSTALL correspondent bien à une augmentation du continuum donc à une augmentation du courant ionique d'après les courbes de FANO intégrée (figure 5, chapitre I).

Les potentiels critiques à 2,75 et 3,80 eV au dessus du seuil seraient dus à l'autoionisation des niveaux $5s\ 5p6s(4p)$ et $5s\ 5p6p(^2S_{1/2})$ situés respectivement à 2,76 et 3,87 eV au-dessus de l'état $5s\ 5p(^1S_0)$

II.3.3. Groupe IIB - Zinc - Cadmium - Mercure

La configuration électronique de l'état fondamental 1S_0 des atomes neutres est $(m-1)d^{10}ms^2$ avec $m=4; 5; 6$ respectivement pour le zinc, le cadmium et le mercure. BEUTLER et GUGGENHEIMER^{22, 23} ont identifié les premiers en spectroscopie des raies provenant de l'excitation d'un électron de la couche d. On a, par exemple, pour le zinc la transition :



Les raies correspondantes à ces transitions sont en général diffuses et en relation avec un phénomène d'autoionisation. Les seuls états identifiés en spectroscopie optique et correspondant à l'excitation d'un électron d sont : 1P_1 , 3P_1 et 3D_1 de la configuration $(m-1)d^9ms^2mp$ dans le domaine d'énergie qui nous intéresse.

GARTON et RAJARATNAM²⁴ ont étudié la configuration p^2 dans les spectres d'arc du zinc, cadmium et mercure. Ils ont localisé le niveau $p^2\ ^3P_2$ avec certitude dans le zinc et le cadmium et peut-être dans le mercure. La difficulté d'observation de ce niveau est due à

En conclusion, le domaine de la courbe compris entre 0,55 eV et 1,55 eV serait dû uniquement à l'autoionisation du niveau 3P_2 .

Le deuxième potentiel critique (1,55 eV) observé également par HICKAM²⁷ n'est encore visible que sur la courbe relevée à basse température. Il ne correspond à aucun état observé en spectroscopie optique et pourrait être attribué à des transitions permises par impact électronique.

Les potentiels (1,80) et (2,35) eV indiquent l'entrée en compétition de nouveaux processus d'autoionisation intenses à partir des états excités $^1P^o_1$, $^3P^o_1$ et $^3D^o_1$ de la configuration $3d^9 4s^2 4p$ en accord avec les résultats de MARR et AUSTIN²⁹, ces auteurs étudient le spectre d'absorption de la vapeur de zinc entre 591°K et 761°K, c'est-à-dire avec des pressions de vapeur comparables aux nôtres. Le multiplet correspond à des raies très élargies dans le spectre d'absorption. Les calculs théoriques de MIES³⁰ et SHORE³¹ ont conduit à des largeurs à mi-hauteurs des pics d'absorption de : 0,05 eV, 0,054 eV, et 0,16 eV respectivement pour les états 1P_1 , 3P_1 et 3D_1 . Les premiers travaux théoriques de ALTICK³² ne rendaient pas compte de ces probabilités d'autoionisation alors que ceux de MIES et SHORE en perfectionnant la méthode de FANO et COOPER³³ rendent plausible l'existence de tels phénomènes.

Nous avons mis en évidence un autre processus d'autoionisation correspondant au domaine (3,00 - 3,60 eV), qui n'a pas encore été signalé dans la littérature ; il apparaît plus nettement sur la courbe relevée à basse température que sur celle relevée à haute température.

Cadmium :

Les courbes d'efficacité d'ionisation relevées à différentes températures, figure 3I sont en bon accord avec celle de HICKAM et voisines de celles du zinc. Le premier potentiel critique (0,5 eV) correspondant à l'état excité $4d^{10} 5p^2 (^3P_2)$, marque le début d'un processus d'autoionisation analogue à celui que nous avons observé

son aptitude à autoioniser . Etant situé au-dessus du niveau fondamental de l'ion, il correspond à l'excitation de 2 électrons s^2 . Ces auteurs ont montré que la contribution de l'autoionisation augmentait avec le numéro atomique .

La possibilité pour ce niveau d'autoioniser est un exemple d'écart aux règles de sélection énoncées par SHENSTONE²⁵ .

Zinc :

Les courbes d'efficacité d'ionisation figure 30 sont en bon accord avec celle de HICKAM²⁷ obtenue également par la méthode R.P.D. Sur les deux courbes on note un écart à la linéarité très important à partir de 10,8 eV .

Cependant, la courbe figure 30b relevée à basse température semble présenter une structure plus fine . Le potentiel critique à 0,55 eV qui n'apparaît ni sur la courbe de HICKAM ni sur celle de la figure 30 a , serait dû à l'autoionisation du niveau 3P_2 de la configuration $3d^{10}4p^2$ localisé à 0,60 eV au-dessus du niveau fondamental de l'ion .

Il y aurait interaction de ce niveau discret avec les continuum d'états $4s\infty s (^1S_0)$ et $4s\infty d (^1,^3D)$.. Cependant si l'on s'en tient aux règles de sélection de SHENSTONE , comme nous l'avons signalé, aucun des états $^3P_0, 1, 2$, ne devrait autoioniser dans l'hypothèse d'un couplage L - S strict . CARTON localisant le niveau 3P_2 au dessus de l'état discret $p^2(^1D_2)$ envisage une transition vers cet état puis une interaction avec le continuum $4s\infty d(^1D_2)$ avec autoionisation . MARR²⁸ a montré , par contre, que le couplage L - S demeurerait toujours valable pour l'état $p^2(^3P_1)$.

La probabilité d'une transition de l'état $p^2(^3P_0)$ vers $p^2 ^1S_0$ avec interaction avec le continuum $4s\infty s(^1S_0)$ serait très faible, ce qui expliquerait l'absence d'autoionisation du niveau $p^2 (^3P_0)$.

et discuté à propos du zinc .

La courbe dérivée seconde révèle l'existence de 4 pics principaux positifs situés à 2,90 , 3,10 , 3,70 et 5,00 eV au-dessus du seuil . Les pics à 3,10 et 3,70 eV sont en bon accord avec ceux observés sur les courbes de photoionisation . Le premier pic est attribué à l'état 1P_1 , le second aux états 3P_1 et 3D_1 de la configuration $4d^9 5s^2 5p$. La courbe de photoionisation de BERKOWITZ et LIFSHITZ³⁴ montre que le pic relatif à l'état 3P_1 est 3 à 4 fois plus intense que celui relatif à 1P_1 . Cependant, semble-t-il par manque de résolution, ces auteurs n'ont pu séparer les états 3P_1 et 3D_1 .

Par contre, MARR et AUSTIN³⁵ en spectroscopie d'absorption observent 3 raies très intenses attribuées à des transitions vers ces 3 états . La raie correspondant à l'état 3P_1 est encore nettement plus intense que celle relative à l'état 1P_1 et est très diffuse .

L'autoionisation relative à ce multiplet dans le cas d'un couplage strict L - S serait anormal . Cependant, WILSON³⁶ a montré que ce phénomène pourrait s'expliquer si l'on admettait un couplage intermédiaire entre les couplages L - S et j - j .

Les potentiels critiques (2,90 et 5,00 eV) ne correspondent à aucun état observé en spectroscopie optique . Ils pourraient être attribués à des transitions permises par impact électronique vers des niveaux autoionisants .

Mercur

La courbe d'efficacité d'ionisation (fig. 32a) est analogue à celles obtenues par NOTTINGHAM³⁷ , HICKAM²⁷ , GRAJOWER et LIFSHITZ³⁸ par impact électronique, et par BERKOWITZ³⁴ par photoionisation .

Nous avons indiqué sur le tableau IV les potentiels critiques déduits des courbes de ces auteurs . L'accord est général pour le premier potentiel à 0,60 eV $\pm$ 0,03 au dessus du seuil; pour les potentiels supérieurs , l'accord semble moins bon .

BORST³⁹ a étudié l'excitation des atomes de mercure dans des états métastables par impact électronique dans le domaine d'éner-

gie 4 - 15 eV . Le faisceau d'électrons primaires était obtenu à l'aide d'une technique R.P.D. analogue à la nôtre . Les atomes excités étant détectés grâce à l'émission secondaire d'électrons d'une surface de tungstène bombardée par les atomes excités . La figure 33 représente, d'après BORST, le courant secondaire détecté en fonction de l'énergie des électrons primaires (de 10 à 15 eV) . Cette courbe présente des pics dont les maxima sont situés à 10,65 , 11,45 , 12,15 , 13,20 et 13,85 eV . BORST interprète cette structure au-dessus du potentiel d'ionisation comme étant due à des atomes excités sur des niveaux autoionisants à temps de vie longs : 10^{-5} à 10^{-4} s .

La structure fine de la courbe , figure 32b, relevée entre le potentiel d'ionisation et 11,0 eV , met en évidence un processus d'autoionisation particulièrement intense.

Cette structure a été couramment observée par impact électronique mais elle n'apparaît pas sur la courbe de photoionisation de BERKOWITZ. Le maximum de la courbe dans le domaine 10,40 - 11,0 eV se situe à 10,65 eV et correspond au premier maximum de la courbe de BORST confirmant ainsi notre hypothèse d'excitation de certains niveaux par impact électronique .

Les deux premiers potentiels critiques (0,60 et 1,15 eV) correspondent aux états 3P_1 et 3D_1 de la configuration $5d^9 6s^2 ({}^2D_{3/2}) 6p$ localisés respectivement à 0,57 et 1,18 eV au-dessus du niveau fondamental de l'ion : le premier état doit correspondre à un processus d'ionisation intense étant donné le changement de pente très important observé, figure 32b, et la largeur du pic de photoionisation à mi-hauteur : 0,2 eV .

Le potentiel 12,02 eV est attribué à l'autoionisation de l'état 3P_2 de la configuration $5d^{10} 6p^2$. GARTON a localisé cet état à environ 11,98 eV et a montré que des transitions vers cet état donnent, en absorption, des raies diffuses mais, cependant, dans une moindre proportion que pour le zinc et le cadmium .

Le potentiel 2,60 est relatif à un processus d'autoionisation à partir de l'état $7p({}^1P^o_1)$ et le potentiel observé à 3,70 eV pourrait être attribué à l'autoionisation des états $8p({}^1P^o_1)$ et $9p({}^1P^o_1)$.

II.3.4. Conclusion

L'étude de la structure fine des courbes d'ionisation des vapeurs monoatomiques nous a permis de mettre en évidence des processus d'autoionisation. Certains de ces processus ont pu être identifiés à des pics d'absorption anormalement larges en spectroscopie d'absorption ou en photoionisation.

Grâce essentiellement à une étude en fonction de la température des courbes d'ionisation, nous avons pu mettre en évidence des processus d'autoionisation non encore identifiés en spectrométrie de masse : processus correspondant aux états $p^2 \ ^2P_2$ pour les éléments du groupe IIB. Nous avons également mis en évidence des écarts à la linéarité sur ces courbes qui doivent correspondre à des transitions permises en impact électronique mais interdites en spectroscopie classique.

Le processus de fragmentation sur ces vapeurs semble négligeable et les transitions vers les états excités de l'ion contribuent certainement pour une faible part au courant ionique total.

Si le changement de pente observé sur la courbe de l'étain peut être attribué à un processus de fragmentation à partir de Sn^+_2 , l'absence de molécules diatomiques dans la vapeur d'indium ne permet pas d'attribuer le même processus au changement de pente observé sur cette courbe ; il faut donc, pour l'interpréter, faire appel à un processus d'autoionisation s'étendant sur un grand domaine d'énergie, ce qui doit nous conduire à être prudents quant à l'interprétation des processus d'ionisation correspondant à un changement de pente sur une courbe.

Les éléments du groupe IB semblent par contre donner de nombreux processus d'autoionisation s'étendant sur des domaines d'énergie inférieurs à 1 eV.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1. P. SCHISSEL, J. Chem. Phys., 26 (1957) 1276
2. D. WHITE, A. SOMMER, M.N. WALSH et H.W. GOLDSTEIN, Advances in Mass Spectrometry, Volume 2 (1963) Pergamon Press
3. M. ACKERMAN, F.E. STAFFORD et J. DROWART, J. Chem. Phys., 33 (1960) 1784
4. N.C. BLAIS et J.B. MANN, J. Chem. Phys., 33 (1960) 100
5. M. ACKERMAN, J. DROWART, F.E. STAFFORD et G. VERHAEGEN, J. Chem. Phys., 36 (1962) 1557
6. J. DROWART et E. HONIG, J. Chem. Phys., 33 (1960)
7. J.G. WINANS et M.P. HEITZ, Zeits. Phys., 135 (1953) 406
8. C.E. MOORE, Natl. Bur. Std., Cir. 467 (1958)
9. J.B. MANN, J. Chem. Phys., 40 (1964) 1632
10. G. DEMARIA, J. DROWART et M.G. INGRAM, J. Chem. Phys., 31 (1959) 1076
11. R.P. BURNS, G. DEMARIA, J. DROWART et M.G. INGRAM, J. Chem. Phys., 38 (1963) 1035
12. J.B. WESTMORE, K.H. MANN et A.W. TICKNER, J. Phys. Chem., 68 (1964) 606
13. M. BLOOM et J.W. MASTIE, Australian J. Chem., 19 (1966) 1003
14. J. RUAMPS, Compt. Rend., 237 (1954) 1489
15. B. KLEMAN, S. LINKVIST et L.E. SELIN, Arkiv Fysik, 8 (1954) 505
16. A.G. SHENSTONE, Phys. Rev., 57 (1940) 894
17. A.G. GAYDON, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, Chapman and Hall, London (1968)
18. A.G. SHENSTONE, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A 241 (1948) 297
19. J.R. PLATT et R.A. SAWYER, Phys. Rev., 60 (1941) 866
20. G.V. MARR et R. HEPPINSTALL, Proc. Phys. Soc. (London), 87 (1966) 547
21. U. FANO, Phys. Rev., 124 (1961) 1866
22. H. BEUTLER et K. GUGGENHEIMER, Zeit. Physik, 87 (1933) 176

23. H. BEUTLER, Zeit Physik, 87 (1933) 19
24. W.R.S. GARTON et A. RAJARATNAM, Proc. Phys. Soc. (London)
A 68 (1955) 1107
25. A.G. SHENSTONE, Phys. Rev., 38 (1931) 873
26. E. MAJORANA, Nuovo Cim., 8 (1931) 107
27. W.M. HICKAM, Phys. Rev., 95 (1954) 703
28. G.V. MARR, Photoionization processes in gases, Academic Press,
New York (1967)
29. G.V. MARR et J.M. AUSTIN, J. Phys. B (Atom. Molec. Phys.), 2
(1969) 107
30. F.H. MIES, Phys. Rev., 175 (1968) 164
31. B.W. SHORE, Rev. Mod. Phys., 39 (1967) 449
B.W. SHORE, J. Opt. Soc. Am., 57 (1967) 881
32. P.L. ALTICK, Lawrence Radiation Lab., Berkeley (California),
Rep. CCRL - 10510, UC - 34 Phys. TID - 4500 (1962)
33. U. FANO et J. COOPER, Phys. Rev., 137 A (1965) 1364
34. J. BERKOWITZ et C. LIFSHITZ, J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.), 2
(1968) 438
35. G.V. MARR et J.M. AUSTIN, Proc. Roy. Soc. A 310 (1969) 137
36. M. WILSON, Proc. Phys. Soc. B (Série 2) 1 (1968) 736
37. W.B. NOTTINGHAM, Phys. Rev., 55 (1939) 203
38. R. GRAJOWER et Chava LIFSHITZ, Israel J. Chem., 6 (1968) 847
39. W.L. BORST, Phys. Rev., 181 (1969) 267

CHAPITRE IV
-:-:-:-:-

ETUDE DES ESPECES POLYATOMIQUES DE L'ANTIMOINE ET DU BISMUTH

L'étude des processus d'ionisation et de dissociation en fonction de la température nous a permis de préciser celui ou ceux qui étaient prépondérants pour une espèce donnée dans un domaine de température donnée . Nous avons pu mettre en évidence les différentes espèces constituant les phases vapeurs à la fois neutres et ionisées et montrer l'existence de molécules triatomiques d'antimoine encore très discutées dans la littérature et en mesurer le potentiel d'ionisation .

L'analyse par spectrométrie de masse des produits d'évaporation des éléments du groupe VA^{1,2,3}, de leurs composés avec les éléments des groupes IIIA^{4,5,6}, VA³ et VIA⁷, a montré que les vapeurs étaient essentiellement constituées par des molécules tétratomiques et diatomiques , exception faite pour l'azote en ce qui concerne les molécules tétratomiques . Cependant, certaines molécules triatomiques ont également été détectées : ainsi CARETTE et KERWIN⁸ en étudiant le phosphore rouge à haute température ont montré que la vapeur contenait , outre les espèces précédentes, des atomes et des molécules triatomiques . ROVNER et coll⁹ ont mis en évidence des molécules Bi₃ dans les composés du bismuth . DROWART¹⁰ et KOHL¹¹ ont prévu l'existence de molécules Sb₃ en phase vapeur , mais à notre connaissance aucune preuve expérimentale d'une telle existence n'a été apportée jusqu'à présent .

En ce qui concerne l'antimoine, une étude détaillée des processus de fragmentation en fonction de la température nous permettra de déterminer directement, par impact électronique, certaines grandeurs thermodynamiques comme les énergies de dissociation . Nous montrerons ainsi l'avantage de cette méthode sur les méthodes classiques nécessitant le calcul des pressions partielles à partir des intensités ioniques. Celles-ci sont d'un emploi difficile pour l'antimoine, en effet, ainsi que nous le montrerons la complexité de la phase vapeur et les nombreux processus de fragmentation peuvent rendre ces méthodes inapplicables .

Pour le bismuth, nous comparerons les résultats obtenus avec notre méthode à ceux que nous déduirons des pressions partielles . Le calcul de ces pressions est plus aisé par suite d'une composition plus simple de la phase vapeur ou plus précisément, les intensités relatives des différentes espèces moléculaires sont telles que les processus de fragmentation sont considérablement réduits .

Dans la première partie de ce chapitre, nous exposerons nos résultats expérimentaux . Nous discuterons, dans la deuxième partie, des processus d'ionisation et de dissociation déduits de l'étude des courbes d'efficacité d'ionisation des ions positifs et négatifs , aidés, en cela , pour l'antimoine par une étude des pics métastables .

I. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons enregistré, en fonction de la température :

- d'une part, les spectres de masse pour les ions positifs et négatifs et avons étudié l'intensité relative des différentes espèces moléculaires dans la vapeur
- d'autre part, les courbes d'efficacité d'ionisation des ions positifs et négatifs

L'antimoine et le bismuth utilisés sont de "pureté spectroscopique" et se présentent tous les deux sous forme cristallisée . A haute température, les tensions de vapeurs très élevées de l'antimoine nous ont conduit à utiliser un orifice d'effusion pour la cellule de Knudsen de 0,1 mm de diamètre, et à piéger le faisceau de vapeur à la sortie de la source d'ionisation .

I.1. Espèces ioniques observées

I.1.1. Spectres de masse de l'antimoine

Ces spectres ont été enregistrés de 695°K à 1370°K .

En utilisant la source Fox, les seuls ions positifs observés sont :



Nous n'avons pas observé d'ion de masse apparente supérieure à celle de

l'ion tétratomique .

Nous avons également mis en évidence 3 pics métastables localisés aux masses apparentes : 272 , 120 et 60 ainsi que des ions négatifs Sb^- , Sb_2^- , Sb_3^-

Les courbes d'efficacité d'ionisation des ions négatifs ont été enregistrées avec une source d'ionisation classique du type de NIER. Nous n'avons pu déceler dans le spectre aucune trace d'ions Sb_4^- ..

Nous reviendrons un peu plus loin sur la mise en évidence de ces pics métastables et de ces ions négatifs .

I.1.2. Spectres de masse du bismuth

De 800°K à 1250°K, les seuls ions positifs observés sont :

Bi^+ , Bi_2^+ , Bi_3^+ et Bi_4^+

Nous n'avons pu mettre en évidence avec certitude des pics métastables dans le spectre de masse du bismuth . Par contre, des ions négatifs Bi^- et Bi_2^- existent en très faibles quantités . Ils sont environ 1000 fois moins intenses que leurs homologues positifs .

I.1.3. Premières distinctions entre ces deux éléments : Bi et Sb

Les spectres de masse pour ces deux éléments sont très différents :

- pour l'antimoine, on note une évolution du spectre très importante avec la température, et des intensités ioniques du même ordre de grandeur pour tous les ions .

- pour le bismuth, par contre, le spectre évolue peu et d'une façon continue avec la température. Les intensités des ions Bi_3^+ et Bi_4^+ restent toujours très inférieures à celles de Bi^+ et Bi_2^+ .

I.2. Intensités relatives des courants ioniques pour l'antimoine

Les figures 36a à 36d représentent les diagrammes montrant l'évolution des proportions relatives :

$$\frac{I^+(i)}{\sum_{i=1}^4 I^+(i)}$$

en fonction de l'énergie des électrons ionisants et de la température et pour lesquelles $I^+(i)$ désigne l'intensité de l'ion Sb_i^+ .

Pour Sb_4^+ , Sb_2^+ et Sb^+ , on observe une discontinuité entre 970°K et 1070°K indiquant un changement dans la composition de la phase vapeur. Alors que l'intensité de l'ion Sb_4^+ est divisée par 5, les intensités relatives à Sb_2^+ et Sb^+ sont au contraire multipliées respectivement par 3 et 6 à 20 eV.

Au delà de 1070°K on note peu d'évolution pour Sb_2^+ alors qu'à partir de 1170°K, l'intensité de Sb^+ croît à nouveau et que celle relative à Sb_3^+ semble évoluer peu dans tout l'intervalle de températures considéré, figure 36b. Cependant, l'étude du rapport $\frac{I^+(3)}{I^+(4)}$, figure 44, en fonction de la température montre que les ions Sb_3^+ ne sont pas toujours issus d'un simple processus de fragmentation à partir des molécules Sb_4 dans tout le domaine de température exploré. Pour des températures supérieures à 970°K, 1070°K et 1170°K respectivement pour les ions Sb_2^+ , Sb^+ et Sb_3^+ , les intensités relatives ne sont plus négligeables en dessous de 10 eV, figure 36, et sont supérieures ou de même ordre de grandeur que celle de Sb_4^+ .

L'examen de ces premiers résultats montre que la phase vapeur évolue avec la température dans de larges proportions. Ainsi si Sb_4 est l'espèce prépondérante à basse température, à partir de 1000°K Sb_2 devient l'espèce prépondérante, les ions Sb_2^+ , Sb^+ et Sb_3^+ sont certainement dus à de nouveaux processus intervenant à des énergies inférieures à 10 eV.

I.3. Résultats thermodynamiques relatifs à la vapeur du bismuth

Nous allons présenter dans ce paragraphe les résultats thermodynamiques déduits de nos mesures en fonction de la température, des intensités ioniques des espèces moléculaires du bismuth. Les intensités ioniques relevées de 738°K à 988°K à une énergie de 70 eV sont présentées dans le tableau V.

TABLEAU V

INTENSITES DES COURANTS IONIQUES (unités arbitraires) ET PRESSIONS PARTIELLES
EN ATMOSPHERE

T°K	$I_1^+(\text{Bi}^+)$	$I_2^+(\text{Bi}_2^+)$	$I_3^+(\text{Bi}_3^+)$	$I_4^+(\text{Bi}_4^+)$	$P_1(\text{Bi})$	$P_2(\text{Bi}_2)$	$P_3(\text{Bi}_3)$	$P_4(\text{Bi}_4)$
738	117	56			$8,5.10^{-9}$	$9,9.10^{-9}$		
788	555	276	2	5	$6,2.10^{-8}$	$7,9.10^{-8}$	$5,7.10^{-10}$	$1,4.10^{-9}$
845	2250	1100	9	18,5	$3,8.10^{-7}$	$4,6.10^{-7}$	$3,8.10^{-9}$	$7,8.10^{-9}$
888	7600	3450	30	59	$1,6.10^{-6}$	$1,7.10^{-6}$	$1,4.10^{-8}$	$2,8.10^{-8}$
938	24300	11100	103	169	$6,0.10^{-6}$	$6,3.10^{-6}$	$5,8.10^{-8}$	$9,6.10^{-8}$
988	61000	23800	230	351	$2,1.10^{-5}$	$1,6.10^{-5}$	$1,5.10^{-7}$	$2,3.10^{-7}$

Avant d'entreprendre le calcul des pressions partielles il y a lieu d'identifier les molécules parentes dans la vapeur et de calculer les intensités en tenant compte des processus de fragmentation qui apparaissent sous impact électronique .

Un examen du tableau V montre que le cas du bismuth est relativement simple . Nous pouvons supposer que les ions Bi_4^+ et Bi_2^+ sont des ions parents : en effet, d'une part, aucun ion de masse apparente supérieure à celle de Bi_4^+ n'a été mis en évidence , d'autre part, ainsi que nous le montrerons, l'étude de la courbe d'ionisation de Bi_2^+ permettra de négliger les réactions de fragmentation :



Par contre, le processus :

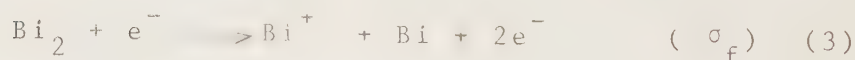


peut contribuer pour une part importante à l'intensité du courant ionique I_t^+ relatif à Bi^+ . On est donc conduit à éliminer cette contribution avant d'entreprendre tout calcul .

Comme nous l'avons rappelé au chapitre I, plusieurs méthodes ont été proposées pour tenir compte des phénomènes de fragmentation ; nous utiliserons une méthode semi-empirique appliquée par plusieurs auteurs qui donne d'assez bons résultats lorsqu'il n'y a qu'un processus de fragmentation en cause .

I.3.1. Evaluation des intensités ioniques vraies

Nous allons considérer les trois seuls processus suivants pour la formation de Bi^+ et Bi_2^+



σ_1 , σ_2 et σ_f représentent les efficacités d'ionisation relatives pour ces trois processus .

Il s'agit de déterminer l'intensité ionique I_1^+ , représentant la concentration de Bi dans la vapeur, des mesures expérimentales de I_t^+ et de I_2^+ qui sont les intensités totales ioniques des ions Bi^+ et Bi_2^+ .

On montre aisément que :

$$I_1^+ = I_t^+ - \frac{\sigma_f}{\sigma_2} I_2^+$$

La détermination du rapport $\frac{\sigma_f}{\sigma_2}$ est assez difficile mais KOHL¹² en a donné une expression approchée en supposant que le rapport $\frac{\sigma_1}{\sigma_2}$ à une énergie relative $(E - A)$, est indépendant de $(E - A)$, où E représente l'énergie des électrons ionisants et A les potentiels d'apparition A_1 et A_2 relatifs aux réactions (1) et (2) . Cette hypothèse semble assez bien vérifiée tout au moins pour un certain nombre de molécules diatomiques , il montre alors que

$$\left(\frac{\sigma_f}{\sigma_2} \right)_E = \left(\frac{I_t}{I_2} \right)_E - \lim_{(E - A_f) \rightarrow 0} \frac{I_t}{I_2}$$

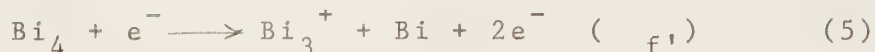
Le rapport $\left(\frac{\sigma_f}{\sigma_2} \right)_E$ est déterminé en construisant point par point la courbe $\left(\frac{I_t}{I_2} \right)_E$ en fonction de l'énergie relative $(E - A)$. On obtient , à 70 eV, pour les processus (2) et (3)

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_2} = 1,23 \pm 0,2$$

On peut calculer le courant ionique réel Bi^+ à chaque température par la relation :

$$I_1^+ = I_t^+ - 1,23 I_2^+$$

On doit enfin examiner le cas de Bi_3^+ . Les intensités relatives de Bi_3^+ et Bi_4^+ étant comparables, on doit s'attendre à trouver un certain taux de fragmentation sur le pic Bi_3^+ . L'ion Bi_3^+ peut être formé suivant les processus :



L'examen des courbes d'efficacité d'ionisation relevées jusqu'à 70 eV montre que l'on ne peut plus ici considérer le rapport $\left(\frac{\sigma_3}{\sigma_4}\right)$ comme indépendant de $(E - A)$. On ne pourra donc pas appliquer ici le calcul précédent.

Nous allons négliger, en première approximation, la contribution du processus (5) à l'intensité totale $I_t^+(\text{Bi}_3)$ à 70 eV et nous admettons donc que l'ion Bi_3^+ est un ion parent. Cette hypothèse sera confirmée par l'étude des courbes d'efficacité d'ionisation au voisinage du seuil.

Outre ces corrections dues à la fragmentation, il y a lieu d'examiner les corrections relatives à la discrimination en masse du multiplicateur d'électrons et celles relatives aux efficacités d'ionisation, à savoir les termes σ et γ de la relation 25 dans le chapitre I.

Il n'y a pas lieu de tenir compte de ces corrections pour Bi^+ et Bi_2^+ celles-ci étant incluses dans le rapport $\frac{\sigma_f}{\sigma_2}$ précédent.

Il faudrait par contre en tenir compte pour les autres courants ioniques. Nous avons déjà examiné les corrections dues à la discrimination en masse du multiplicateur (tableau I, chapitre I). Les corrections se compensent en fait, sensiblement avec celles des efficacités d'ionisation, les rapports estimés par ROVNER⁹ $\sigma_1 / \sigma_2 / \sigma_3 / \sigma_4$ sont égaux à 1 / 1,5 / 2 / 2,5 et inférieurs à ceux admis par OTVOS et STEVENSON¹³.

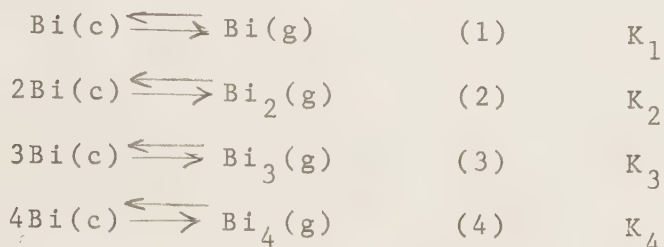
I.3.2. Détermination des pressions partielles

Les pressions partielles déduites des intensités des courants ioniques sont récapitulées dans le tableau V. Elles ont été déterminées d'une part en tenant compte des calculs et remarques précédents, d'autre part, en utilisant les valeurs de la pression totale de la

vapeur du bismuth déterminées par une méthode d'effusion ¹⁴

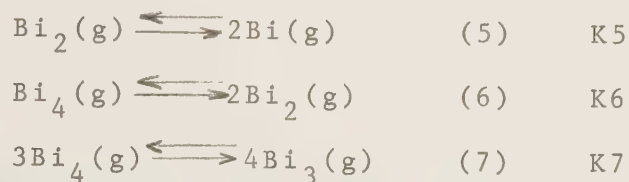
I.3.3. Enthalpies de vaporisation et de dissociation

Les réactions à l'équilibre caractérisant la vaporisation du bismuth condensé sont :



Les constantes d'équilibre relatives aux réactions (1) à (4) sont respectivement égales aux pressions partielles P_1 , P_2 , P_3 et P_4 .

Nous pourrions également envisager les réactions de dissociation en phase gazeuse :



Les constantes d'équilibre s'expriment simplement par les relations :

$$K_5 = \frac{(I_1^+)^2 T}{I_2^+} \quad K_6 = \frac{(I_2^+)^2 T}{I_4^+} \quad K_7 = \frac{(I_3^+)^4 T}{(I_4^+)^3}$$

Par application de la 2ème loi les pentes des droites $\text{Log}(K_n)$ en fonction de $(1/T)$ donnent directement les enthalpies des réactions précédentes à l'équilibre. Nous avons représenté dans le tableau VI les valeurs de ces enthalpies déterminées aux températures moyennes indiquées et les valeurs correspondantes corrigées à 298°K.

TABLEAU VI

Enthalpies des réactions calculées par la 2ème loi en Kcal/mole.

Réactions	Domaine de Température T°K	Température moyenne T°K	ΔH°_T	ΔH°_0
$2 \text{ Bi (c)} \rightarrow \text{Bi}_2 \text{ (g)}$	795 - 980	870	44,0	55,6
$4 \text{ Bi (c)} \rightarrow \text{Bi}_4 \text{ (g)}$	820 - 1000	900	42,0	58,8
$\text{Bi}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ Bi (g)}$	715 - 1000	835	43,2	42,2
$\text{Bi}_4 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ Bi}_2 \text{ (g)}$	820 - 1000	900	45,2	46,4
$3 \text{ Bi}_4 \text{ (g)} \rightarrow 4 \text{ Bi}_3 \text{ (g)}$	820 - 1000	900	63,0	70,0
$2 \text{ Bi}_3 \text{ (g)} \rightarrow 3 \text{ Bi}_2 \text{ (g)}$	805 - 1020	910	38,0	36,5

Les fonctions $(H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298})$ pour $\text{Bi}(c)$, $\text{Bi}(g)$, $\text{Bi}_2(g)$ ont été extraites des tables de STULL et SINKE¹⁵. Pour $\text{Bi}_4(g)$ nous avons utilisé les résultats de KOHL³; pour $\text{Bi}_3(g)$ nous avons calculé cette fonction en utilisant les résultats de la mécanique statistique, faisant appel aux fonctions de partition de la molécule Bi_3 (il existe peu de données spectroscopiques disponibles dans la littérature pour le calcul de ces fonctions).

Nous avons supposé que l'état fondamental de Bi_3 était un état $^2\Pi$ par analogie¹⁶ avec N_3 et nous avons admis une structure linéaire symétrique (HERZBERG¹⁷) par analogie avec les autres molécules du groupe V. La distance interatomique de 2,88 Å a été estimée à partir de celle de Bi_2 (2,66 Å) en la comparant à celle de N_2 (1,09 Å) et N_3 (1,18 Å).

Les fréquences de vibrations ont été prises égales à :

$\nu_1 = 210$; $\nu_2 = 130$ (doublement dégénérée) ; $\nu_3 = 120$
en accord avec ROVNER² qui estime ces fréquences à partir d'un modèle de force de valence.

Nous avons représenté dans le tableau VII la fonction $(H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298})$ et la fonction énergie libre $(\frac{G^{\circ}_T - H^{\circ}_{298}}{T})$ calculées à l'aide de ces données.

Les pressions partielles, tableau V permettent de calculer les enthalpies des réactions (1) à (7) pour chaque température T en utilisant l'expression :

$$\Delta H^{\circ}_{298} = - R.T. \log K_p - T \Delta (FEF_T)$$

où $\Delta (FEF_T)$ représente la variation d'énergie libre de la réaction à la température T. Les fonctions énergies libres pour $\text{Bi}(c)$, $\text{Bi}(g)$ et $\text{Bi}_2(g)$ ont été extraites des tables de STULL et SINKE¹⁵ et celles relatives à $\text{Bi}_3(g)$ ont été calculées (tableau VII) alors que pour $\text{Bi}_4(g)$ nous utiliserons les résultats de ROVNER.

Les enthalpies des réactions précédentes en fonction de la

TABLEAU VII

Fonctions $\frac{G^{\circ}_T - H^{\circ}_O}{T}$ et $(H^{\circ}_T - H^{\circ}_O)$ pour Bi_3 en cal/mole °K

$T^{\circ}K$	$-\frac{G^{\circ}_T - H^{\circ}_O}{T}$	$H^{\circ}_T - H^{\circ}_O$
298,15	68,34	3705
700	79,59	9634
738	80,31	10198
788	81,22	10940
800	81,43	11119
845	82,19	11787
888	82,89	120426
900	83,08	12605
938	83,66	13170
988	84,39	13913
1000	84,56	14091
1100	85,90	15579
1200	87,14	17067
1300	88,28	18555

TABLEAU VIII

Enthalpies ΔH°_0 des réactions calculées par la 3ème loi en Kcal/mole.

Comparaison avec les résultats du tableau VI.

T°K	$\text{Bi(c)} \rightarrow \text{Bi(g)}$	$2 \text{ Bi(c)} \rightarrow \text{Bi}_2\text{(g)}$	$3 \text{ Bi(c)} \rightarrow \text{Bi}_3\text{(g)}$	$4 \text{ Bi(c)} \rightarrow \text{Bi}_4\text{(g)}$	$\text{Bi}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{ Bi(g)}$	$\text{Bi}_4\text{(g)} \rightarrow 2 \text{ Bi}_2\text{(g)}$	$3 \text{ Bi}_4\text{(g)} \rightarrow 4 \text{ Bi}_3\text{(g)}$
738					45,0		
788	48,75	52,6	—	58,4	44,95		
845	49,00	52,8	60,7	58,8	44,90	46,9	66,8
888	48,75	52,7	60,8	58,6	45,20	47,1	67,7
938	49,05	53,2	62,0	59,9	44,70	47,5	68,0
988	48,65	53,3	61,6	59,0	44,50	47,5	69,0
Moyenne	$48,8 \pm 0,2$	$52,9 \pm 0,4$	$61,3 \pm 0,7$	$58,9 \pm 1$	$44,8 \pm 0,4$	$47,25 \pm 0,4$	$67,8 \pm 1,2$
2è Loi		$55,6 \pm 2$		$58,8 \pm 2$	$42,2 \pm 2$	$46,4 \pm 2$	$70 \pm 2,5$

température ainsi que les moyennes sont récapitulées dans le tableau VIII et comparées à celles obtenues par la 2ème loi .

I.4. Courbes d'efficacité d'ionisation

I.4.1. Antimoine

L'évolution de la phase vapeur avec la température n'étant pas toujours réversible, toutes les mesures ont été faites à température croissante de 700°K à 1370°K . Une série de courbes d'efficacité d'ionisation expérimentales relatives à chacun des ions Sb^+ , Sb_2^+ , Sb_3^+ et Sb_4^+ est représentée sur les figures 37 à 40 . Ces courbes sont normalisées à 12 eV pour Sb_4^+ , 15 eV pour Sb_3^+ , Sb_2^+ et 19 eV pour Sb^+ .

Chaque série de courbes relative à un ion donné a été enregistrée successivement ; cependant, afin d'éviter toute erreur due à une variation éventuelle des conditions expérimentales causée par ce changement de température , nous avons relevé par ailleurs successivement chacune de ces courbes à une même température et renouvelé cette opération aux autres températures, vérifiant ainsi la reproductibilité de nos résultats .

La figure 41 représente les courbes d'efficacité d'ionisation relevées à 1270°K près du seuil d'ionisation . La structure de ces courbes d'efficacité d'ionisation diffère en général de celle des ions monoatomiques précédents . Elles présentent, en particulier vers le seuil à basse température, figure 41 , une structure linéaire ou tout au moins , une succession de segments de droite . Alors que pour les vapeurs monoatomiques, ainsi que nous l'avons montré principalement, le premier potentiel critique (potentiel d'ionisation) ne dépend pas de la température ; ici, au contraire, ce premier potentiel évolue considérablement . Ce phénomène montre l'entrée en compétition de nouveaux processus d'ionisation lorsque la température croît . Cette évolution semble être discontinue et nous n'avons pas observé de variation continue d'un potentiel critique donné avec la température , tout au moins ces variations , si elles existent, sont inférieures à nos erreurs expérimentales .

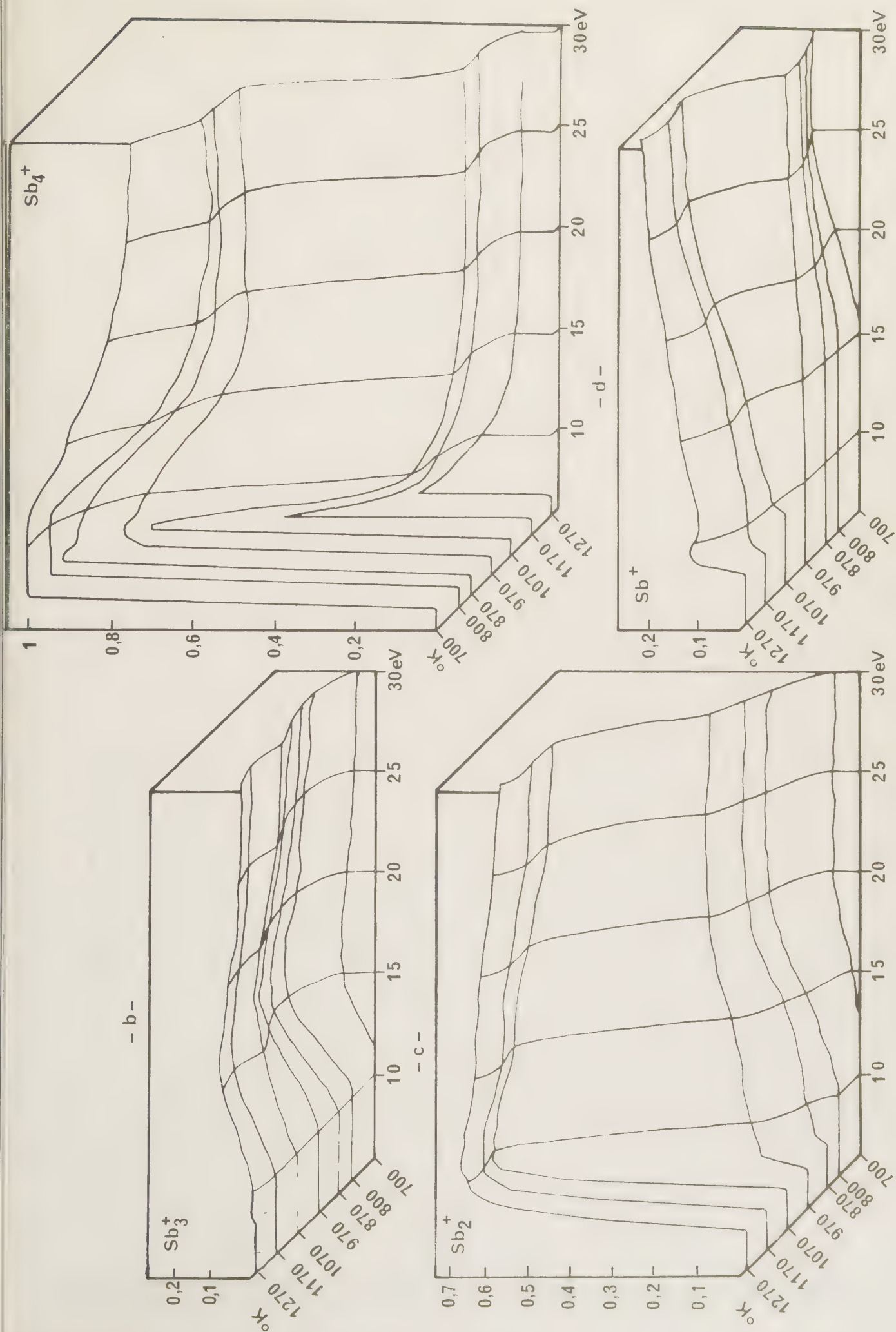
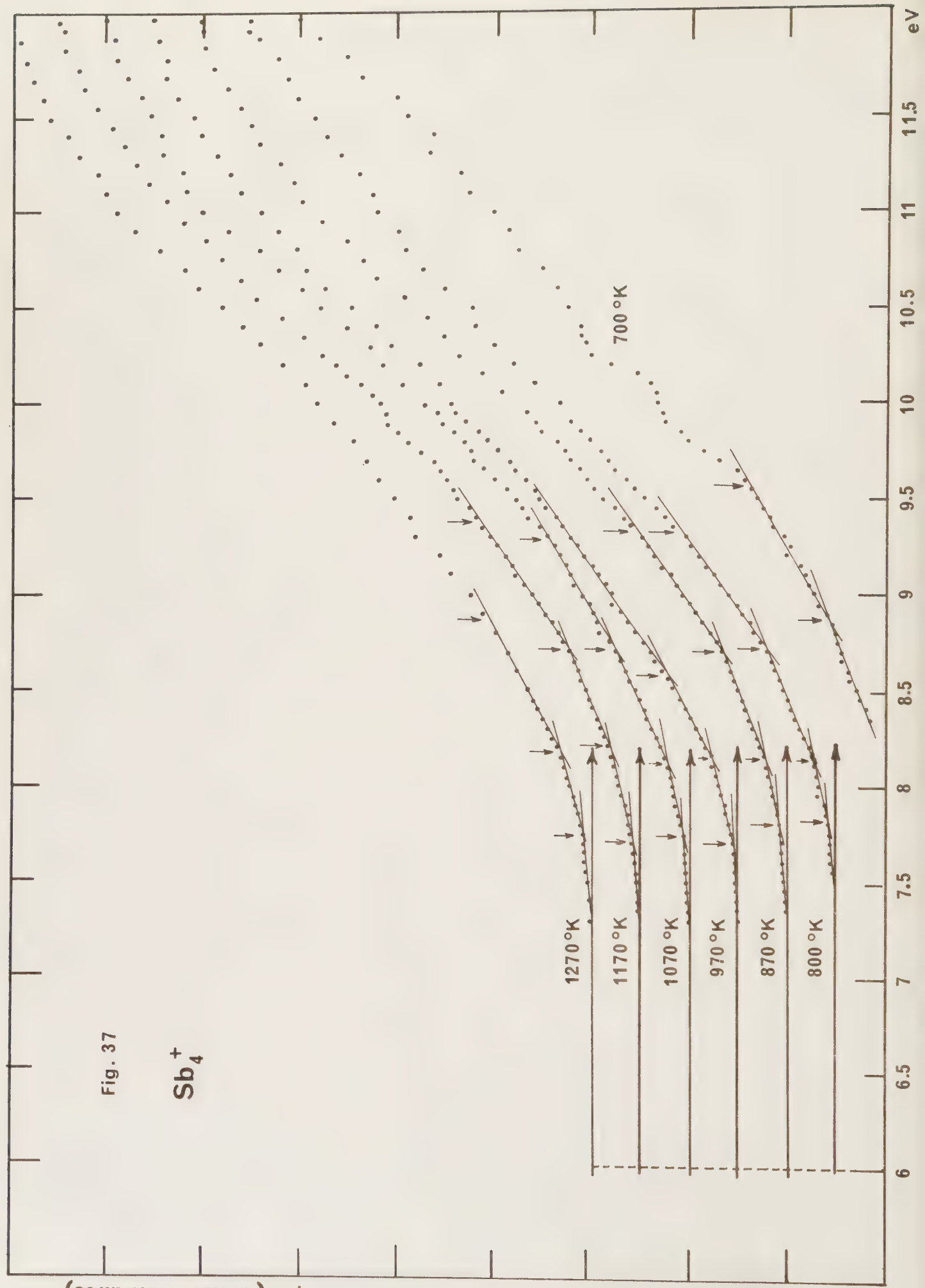
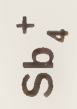


Fig. 36

courant ionique (unités arbitraires)

Fig. 37



Courant ionique (unités arbitraires)

Fig.-38

Sb_3^+

1270°K

1170°K

1070°K

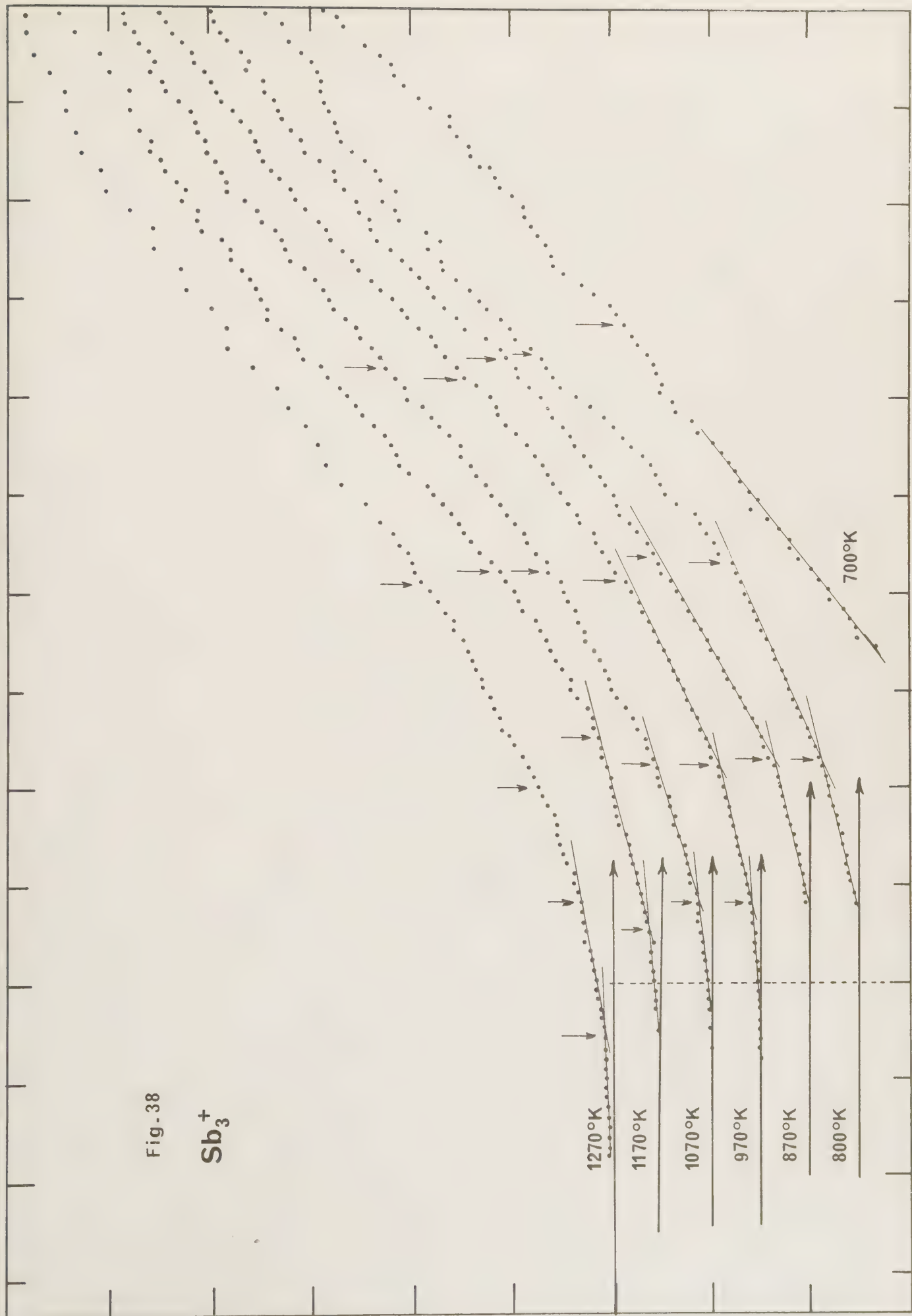
970°K

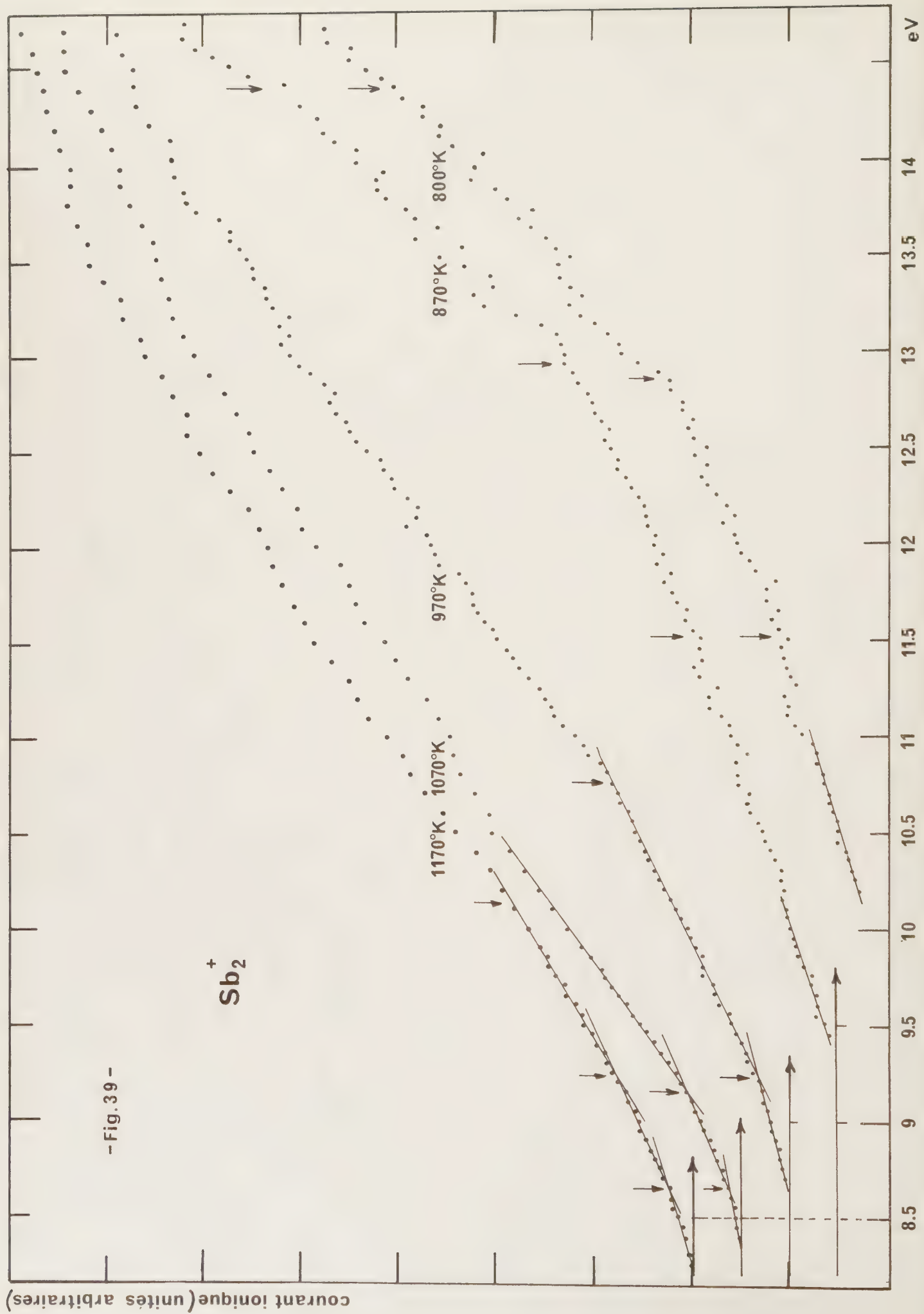
870°K

800°K

700°K

8.5 9 9.5 10 10.5 11 11.5 12 12.5 13 13.5 14 14.5 15 eV





- Fig. 39 -



courant ionique (unités arbitraires)

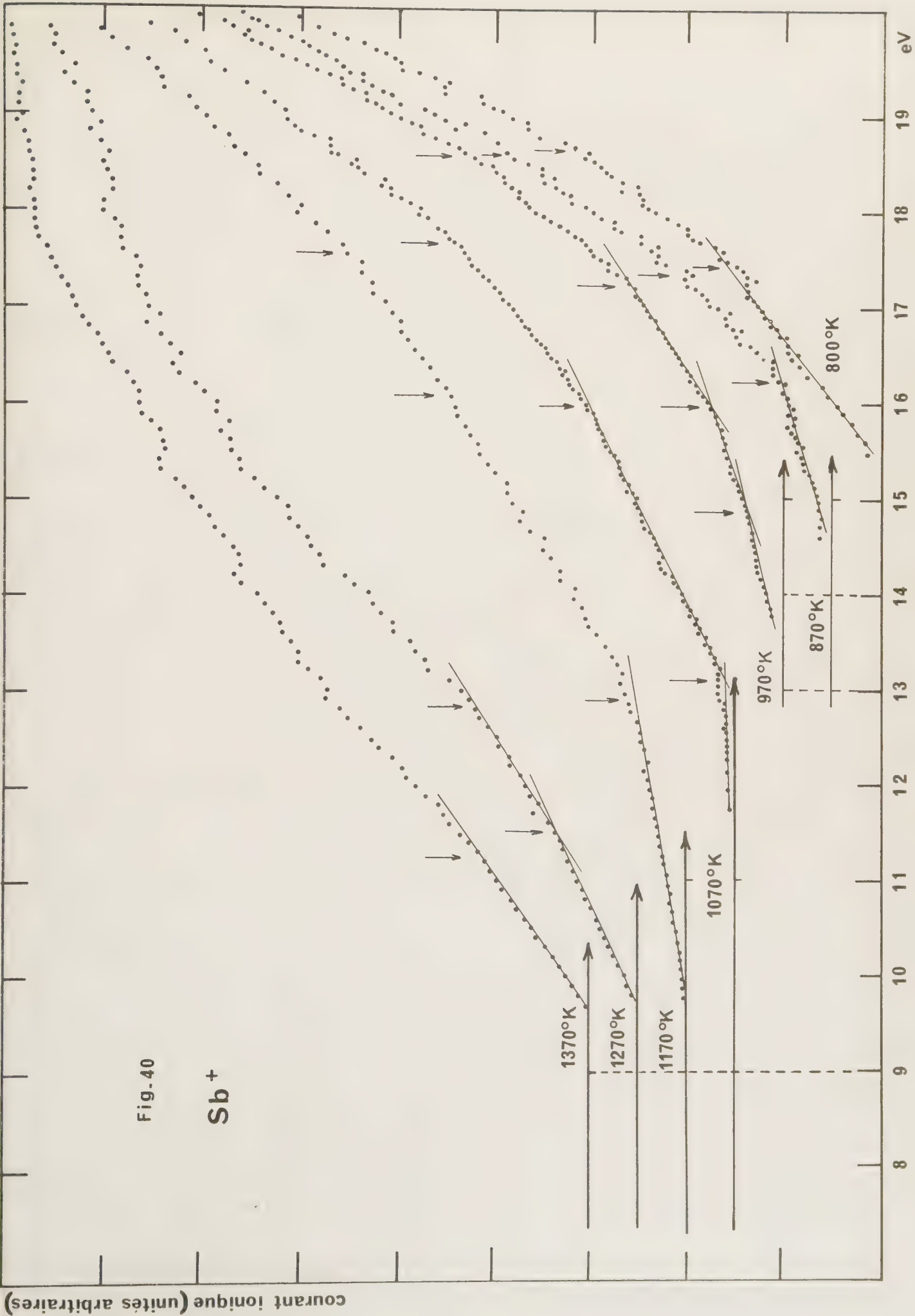
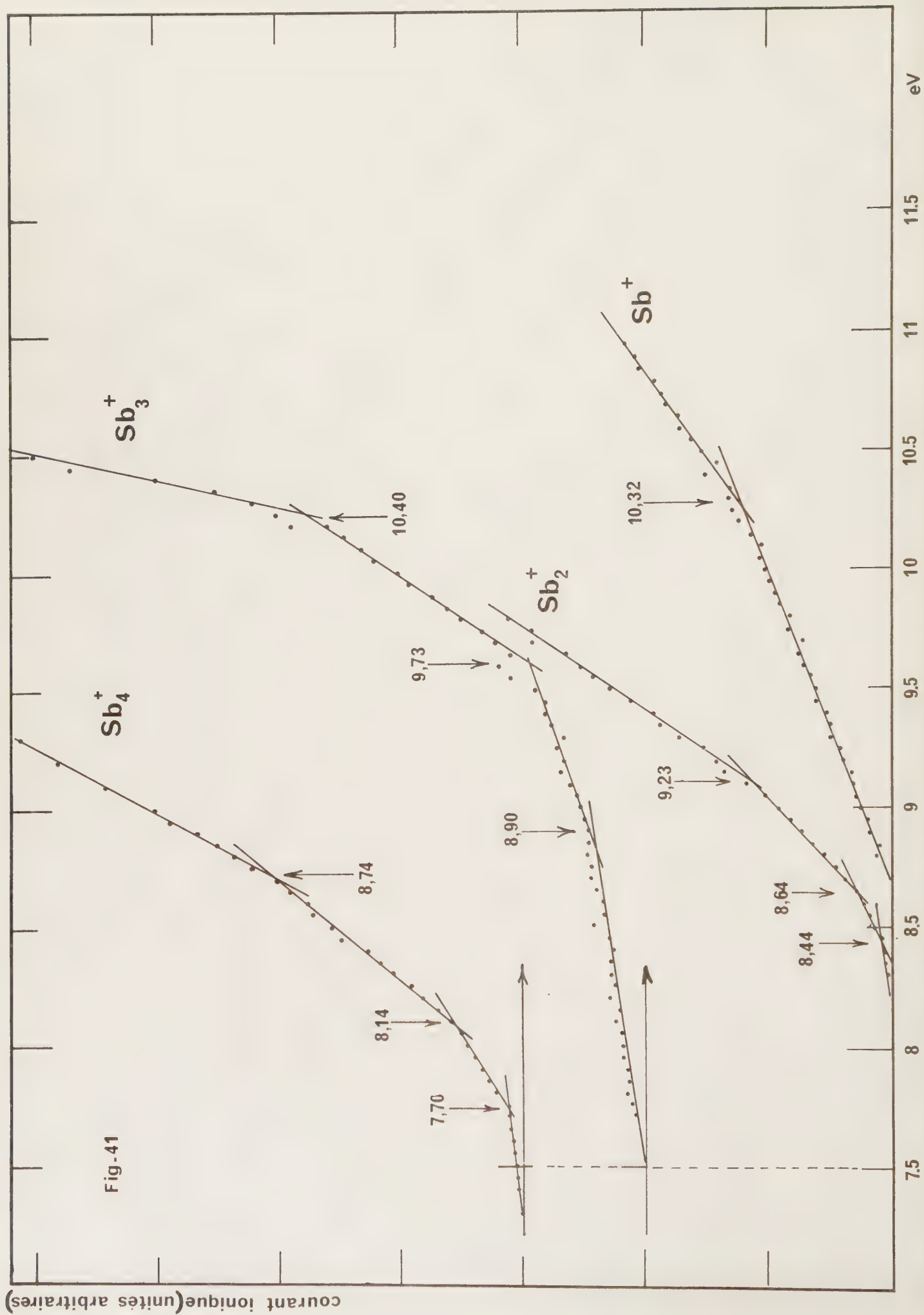


Fig.40

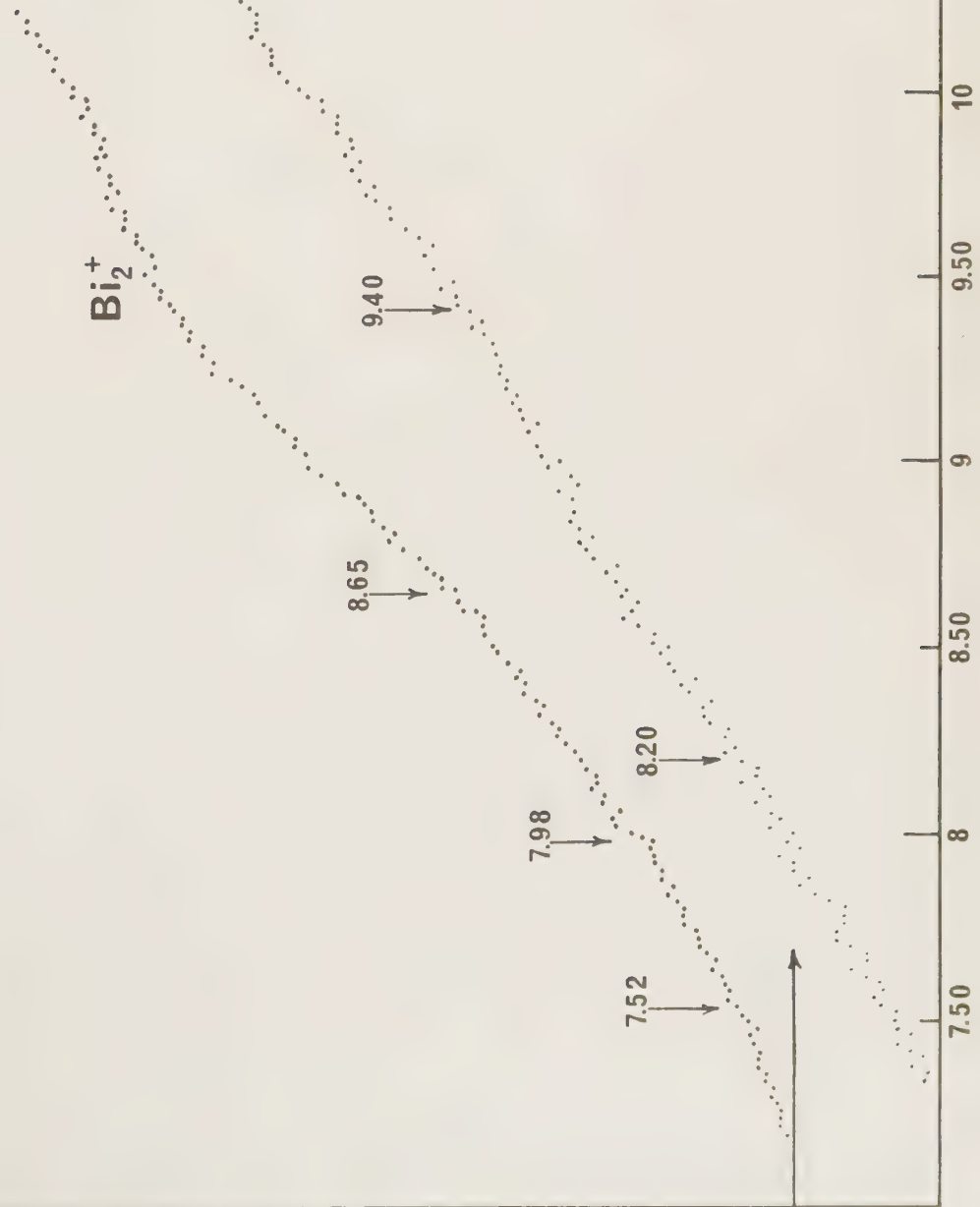
Sb^+

courant ionique (unités arbitraires)

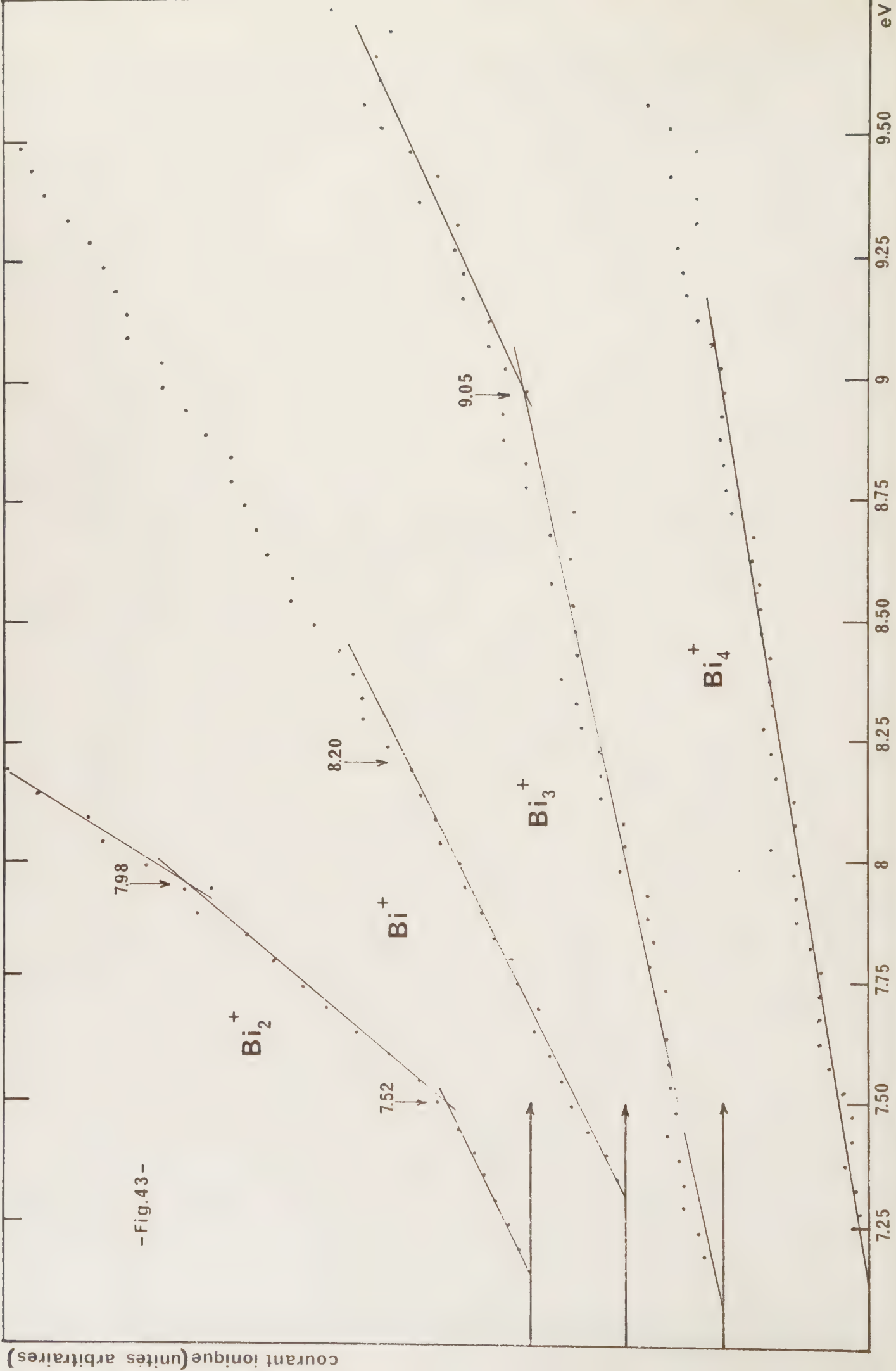


courant ionique (unités arbitraires)

- Fig.42 -



eV



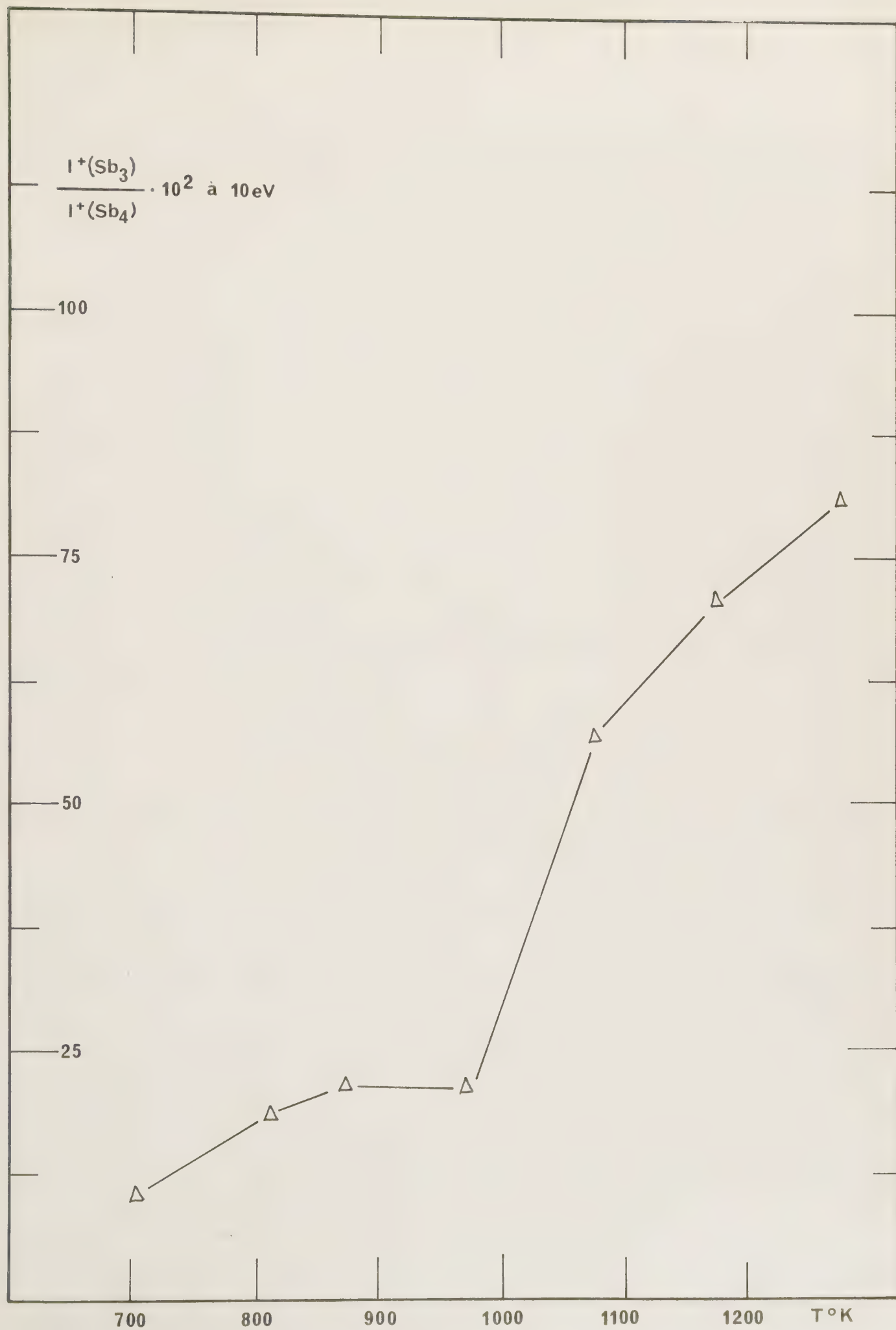


Fig. 44

Les valeurs des potentiels critiques déduites de ces courbes, conformément à la méthode indiquée au chapitre II, sont représentées dans le tableau X . La valeur moyenne obtenue est encore comprise dans les limites de notre erreur expérimentale .

I.4.2. Bismuth

La figure 42 représente les courbes relatives à Bi^+ et Bi_2^+ , relevées entre 7,0 et 12 eV à 1000°K . Contrairement à l'antimoine ces courbes évoluent peu avec la température et le premier potentiel d'apparition reste fixe . Dans leur allure générale, ces courbes sont plus à rapprocher de celles des ions monoatomiques que de celles de l'antimoine . Cependant, près du seuil d'ionisation, la courbe relative à Bi_2^+ semble se résoudre en plusieurs segments de droite comme celle de Sb_2^+ . La figure 43 représente ces mêmes courbes relevées à 1200°K près du seuil d'ionisation et les courbes relatives à Bi_3^+ et Bi_4^+ .

Nous avons représenté dans le tableau IX les potentiels critiques déduits de ces courbes .

TABLEAU IX

Valeurs expérimentales des potentiels critiques des ions polyatomiques du Bismuth (en eV)

Bi^+	Bi_2^+	Bi_3^+	Bi_4^+
7,30 $\pm$ 0,05	7,15 $\pm$ 0,08	7,10 $\pm$ 0,05	7,13 $\pm$ 0,17
8,20 $\pm$ 0,10	7,52 $\pm$ 0,08	9,05 $\pm$ 0,15	
9,40 $\pm$ 0,10	7,98 $\pm$ 0,05		
11,00 $\pm$ 0,2	8,65 $\pm$ 0,08		

TABLEAU X

VALEURS EXPERIMENTALES DES POTENTIELS CRITIQUES
DES IONS DE L'ANTIMOINE EN eV.

	700°K	800°K	870°K	970°K	1070°K	1170°K	1270°K	1370°K	Valeurs moyennes
Sb_4^+		7,30	7,30	7,35	7,32	7,30	7,30	7,20	$7,28 \pm 0,06$
		7,75	7,70	7,75	7,67	7,72	7,70	7,72	$7,70 \pm 0,06$
		8,10	8,15	8,15	8,10	8,16	8,17	8,15	$8,14 \pm 0,06$
	8,80	8,75	8,72	8,68	8,70	8,74	8,85	8,80	$8,74 \pm 0,11$
	9,50	9,35	9,35	9,37	9,30	9,35			$9,37 \pm 0,13$
Sb_3^+							7,50		$7,50 \pm 0,13$
							8,90		$8,90 \pm 0,08$
				9,75	9,75	9,40	9,70		$9,73 \pm 0,06$
		10,30	10,35	10,45	10,50	10,30	10,40		$10,40 \pm 0,10$
	11,50	11,10	11,15	11,15	11,15	11,25	11,05		$11,14 \pm 0,11$
		12,15	12,15	12,10	12,08	12,10	12,05		$12,11 \pm 0,06$
	13,40	13,20	13,18	13,08	13,15				$13,15 \pm 0,06$
Sb_2^+						8,10	8,29		$8,19 \pm 0,1$
					8,40	8,45	8,45		$8,44 \pm 0,08$
				8,63	8,60	8,59	8,68		$8,64 \pm 0,06$
		9,70	9,30	9,25	9,20	9,20			$9,23 \pm 0,07$
				10,75		10,15			
		11,50	11,50						$11,50 \pm 0,06$
	12,90	12,90	12,95						$12,92 \pm 0,06$
	14,40	14,42	14,38						$14,40 \pm 0,06$
Sb^+						8,70	8,69	8,68	$8,68 \pm 0,06$
							10,35	10,30	$10,32 \pm 0,06$
				12,10	11,80	11,82	11,80		$11,80 \pm 0,08$
		14,45		13,90					
			15,20	15,00	15,05	15,15			$15,10 \pm 0,10$
		16,35	16,35	16,30					$16,33 \pm 0,06$
					16,65	16,50			$16,57 \pm 0,08$
		17,65	17,60	17,60					$17,62 \pm 0,06$
					18,25	18,30			$18,27 \pm 0,06$

I.5. Pics métastables

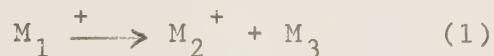
I.5.1. Rappels

Ce sont des pics présentant un aspect diffus et apparaissant souvent à des masses apparentes non entières sur un spectre de masse.

Ils caractérisent une réaction de décomposition et, par là, peuvent apporter une information précieuse sur la thermodynamique de la réaction et la nature des fragments ionisés et neutres produits . Ces pics sont dus à la décomposition hors de la chambre d'ionisation, en vol, d'ions "métastables" c'est-à-dire d'ions ayant un temps de vie trop court pour atteindre le collecteur, mais suffisamment long pour être extraits de la chambre d'ionisation .

Les profils d'un pic métastable dépendent essentiellement de l'optique ionique de l'appareil , mais aussi de la nature de la réaction à laquelle il correspond .

Considérons la réaction de dissociation :



et supposons que l'ion M_1^+ , de masse m_1 , formé sans énergie initiale ait traversé à la sortie de la chambre d'ionisation une région où la chute de potentiel est $V - V_1$ avant de se décomposer en un ion M_2^+ de masse m_2 (V étant la tension d'accélération des ions) .

HIPPLE et coll.¹⁸ ont démontré que le pic métastable représentatif de cette réaction apparaît à la masse

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1} \left(1 + \frac{(m_1 - m_2)}{m_2} \frac{(V - V_1)}{V} \right) \quad (2)$$

pourvu que la réaction (1) ait lieu sans libération d'énergie cinétique et que l'énergie initiale de M_1^+ soit partagée entre les fragments en raison de leur masse respective .

Le plus souvent, on admet que la décomposition se fait dans une région sans champ, c'est à dire dans une région où $V = V_1$, on a alors :

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1} \quad (3)$$

Si la réaction (1) libère une énergie cinétique E, BEYNON^{19,10} a montré que la masse apparente est :

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1} \left(1 \pm 2 \sqrt{\frac{\mu E}{eV}} + \frac{E}{eV} \right) \quad (4)$$

$$\text{où } \mu = \frac{m_1 - m_2}{m_2}$$

e = charge d'électron

Le pic métastable a alors, en général, une largeur d (mesurée en unités de masse) telle que :

$$d = \left(4 \frac{m_2^2}{m_1} \right) \sqrt{\frac{\mu E}{eV}} \quad (5)$$

Cette formule permet de déduire, en principe, à partir de la largeur du pic métastable l'énergie cinétique de la réaction .

1.5.2. Résultats expérimentaux

La mise en évidence des pics métastables est souvent rendue difficile pour les raisons suivantes :

- leur intensité est généralement faible
- ils sont masqués par d'autres pics intenses du spectre (comme pour l'antimoine et le bismuth)

D'après la formule (5) la largeur des pics diminue lorsque la tension d'accélération V croît : on a ainsi une méthode pour déterminer avec précision les énergies cinétiques . Cependant, avec notre appareil, il ne nous a pas été possible de faire varier cette tension d'accélération .

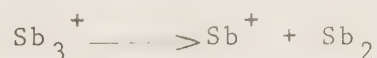
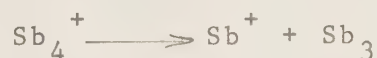
Nous avons relevé sur l'antimoine 3 pics métastables importants . Les masses apparentes et les réactions de dissociation auxquelles ces pics peuvent être assignés sont représentées dans le tableau XI

TABLEAU XI

réaction	masse apparente m*
$Sb_4^+ \longrightarrow Sb_3^+ + Sb$	274,1
$Sb_4^+ \longrightarrow Sb_2^+ + Sb_2$	120,5
$Sb_2^+ \longrightarrow Sb^+ + Sb$	60,5

Le pic de masse apparente 120,5 qui se superpose aux pics très intenses 121, 123 et 122 dus aux ions Sb^+ et Sb_2^{++} est moins certain .

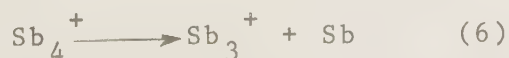
Nous n'avons pu détecter d'autres pics métastables, en particulier ceux qui correspondraient aux réactions :



Ces résultats seront discutés dans l'étude des processus d'ionisation qui suivra .

On pourrait être tenté d'appliquer au pic métastable 274,1 dont la base s'étend sur un large domaine de masse (10 unités en masse) , la relation (5) .

Nous avons représenté sur le tableau XII d'une part, les masses apparentes des différents isotopes de l'ion Sb_4^+ et des pics métastables attribués, pour chaque isotope, à la réaction :



d'autre part, les abondances de chacun de ces pics .

Le pic que l'on avait localisé à la masse 274,1 présente un maximum à cette masse, mais s'étend, en fait de la masse 271,1 à la masse 277,8 par suite de la contribution des 5 isotopes de Sb_4 .

Il est alors vain de vouloir mesurer la largeur réelle de ce pic . Cependant, si l'on compare la largeur du pic expérimental à celle du massif de pics dû aux différentes contributions isotopiques, on peut montrer que l'énergie cinétique libérée par la relation (6) ne doit pas excéder 0,1 à 0,2 eV

TABLEAU XII



ions	masse apparente	abondance relative %
Sb_4^+	484	10,74
	486	32,08
	488	35,93
	490	17,89
	492	3,34
m^*	271,1	8,02
	272,2	10,73
	273,0	17,95
	274,1	24,04
	274,8	13,41
	276,0	17,95
	276,7	3,33
	277,8	4,47

I.6. Ions négatifs

I.6.1. Etalonnage de l'échelle des énergies

Une première difficulté qui apparait dans l'étude des ions négatifs est l'étalonnage de l'échelle des énergies . De nombreuses réactions d'attachement et de dissociation se produisent pour des énergies d'électrons voisines de zéro, alors qu'il n'existe pas dans ce domaine de valeur spectroscopique standard . Aux énergies supérieures, l'utilisation de l'identité

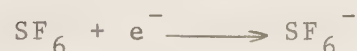
$$PA(X^+) = PA(Y^-)$$

correspondant à l'apparition d'une paire d'ions suivant le schéma :



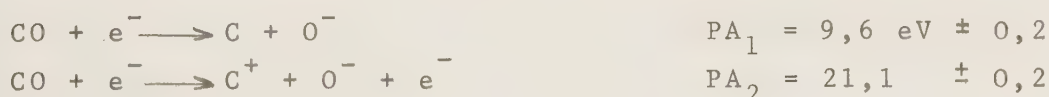
permet de calibrer cette échelle . Cependant, il n'est pas possible d'extrapoler cet étalonnage jusqu'au voisinage de zéro . En effet, le comportement de la source d'ionisation est très particulier pour ces très faibles énergies (l'influence des charges d'espace, des différences de potentiel de contact et la dispersion thermique du filament étant prépondérants) .

HICKAM et FOX²¹ en étudiant le processus d'attachement :



à l'aide d'une source à potentiel retardateur ont montré que la largeur vraie du pic de résonnance était de l'ordre de 0,05 eV et que le potentiel d'ionisation de SF_6^- était inférieur à 0,1 eV . On adopte à l'heure actuelle cette valeur pour l'étalonnage de la source .

Pour des énergies supérieures, on utilise couramment les potentiels d'apparition de O^- , cet ion est formé par dissociation de la molécule CO suivant les 2 processus :



Nous avons représenté sur la figure 45 la courbe d'ionisation relative à O^- (l'échelle des énergies n'étant pas corrigée). Celle ci est en très bon accord avec celle de HAGSTRUM²² , ce qui confirme le fonctionnement correct de notre source . L'écart $PA_2 - PA_1$ mesuré est $11,35 \pm 0,1$ en accord avec les résultats précédents de HAGSTRUM : $11,50 \pm 0,2$ eV . La correction à apporter à notre échelle des énergies serait de 1,85 eV .

Cependant, nous n'avons pu déterminer exactement le potentiel d'apparition de l'ion SF_6^- ni celui de l'ion I^- dans la réaction :



La valeur de ce dernier potentiel est égale à 0,03 eV d'après FROST et Mc DOWELL²³. Nous ne pouvons donc pas connaître la correction à apporter à l'échelle des énergies au voisinage de l'origine. Cette correction serait certainement supérieure à 1,85 eV. Rappelons que les courbes d'efficacité d'ionisation des ions négatifs ont été relevées à l'aide d'une source d'ionisation classique.

De plus, des gaz tels que CO ou SF₆ ne peuvent être utilisés comme étalon pour l'étude de vapeurs métalliques dans un jet moléculaire ; nous avons déjà montré qu'une telle procédure n'était pas valable pour les ions positifs.

Pour ces raisons, en l'absence de référence sûre, nous n'utiliserons que les valeurs relatives des potentiels d'apparition et non leurs valeurs absolues.

I.6.2. Résultats expérimentaux

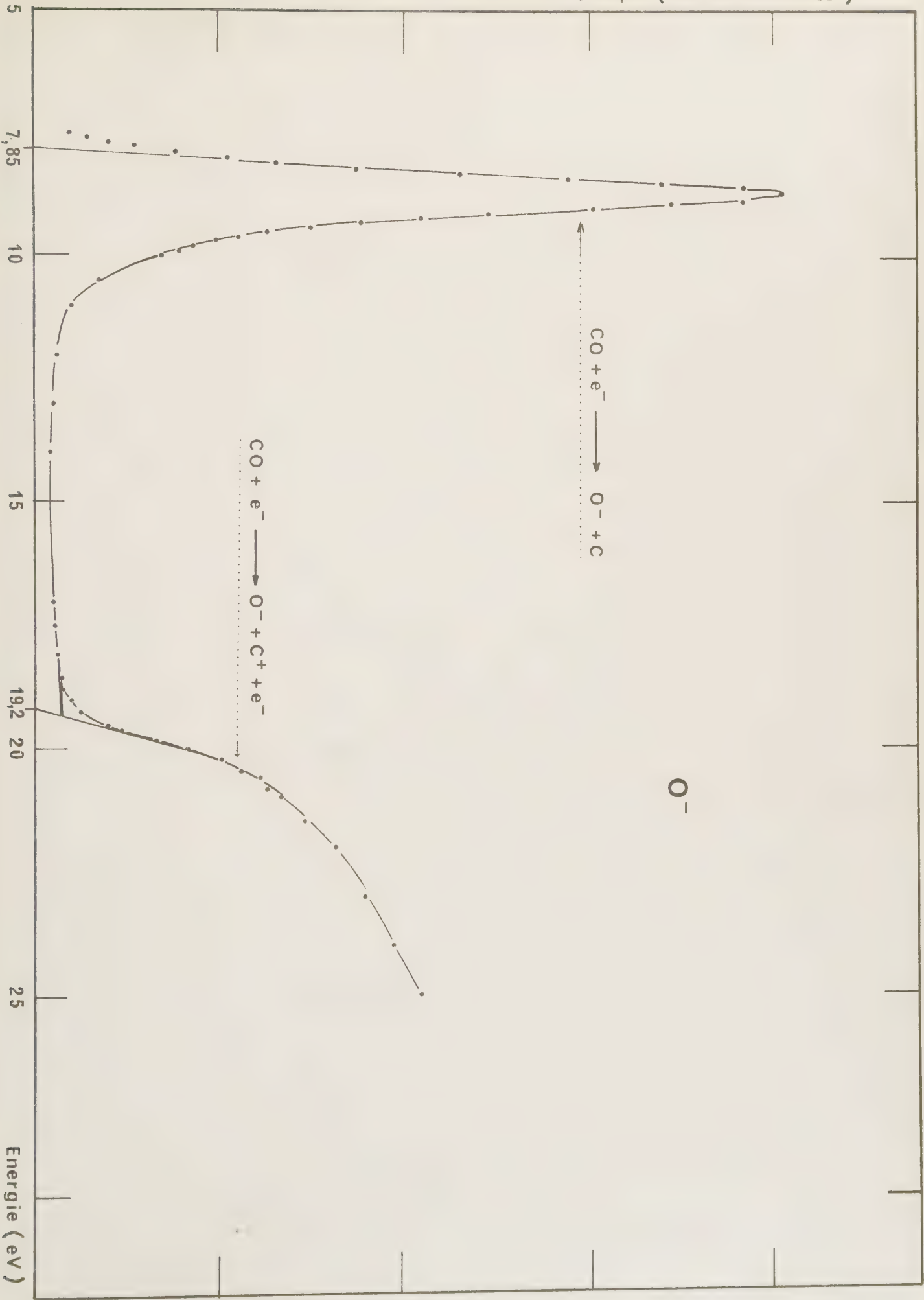
Les figures 46 à 48 représentent les courbes d'efficacité d'ionisation relatives aux ions Sb₃⁻, Sb₂⁻ et Sb⁻ relevées jusqu'à 15 eV à des températures croissantes. Aux énergies très faibles, toutes ces courbes présentent un pic de capture très marqué.

Les courbes relatives à Sb₃⁻ et Sb₂⁻ montrent une décroissance régulière du potentiel d'apparition de l'ion avec la température.

Sur la courbe relative à l'ion Sb⁻, outre cette décroissance, il existe une discontinuité de 0,60 à 0,20 eV (valeurs non corrigées) dans la valeur du potentiel d'apparition entre 970°K et 1170°K. Cette variation coïncide avec l'apparition d'un nouveau pic de capture qui devient prépondérant pour des températures croissantes au détriment du pic précédent. Ceci nous conduit à supposer un nouveau processus pour la formation de l'ion Sb⁻ à partir de 1170°K.

Le tableau XIII représente les potentiels d'apparition des ions négatifs en fonction de la température et les réactions de dissociation les plus probables auxquelles on peut les rattacher. Nous reviendrons plus en détail sur ces réactions dans la discussion générale des processus d'ionisation.

Courant ionique (unités arbitraires)



O^-

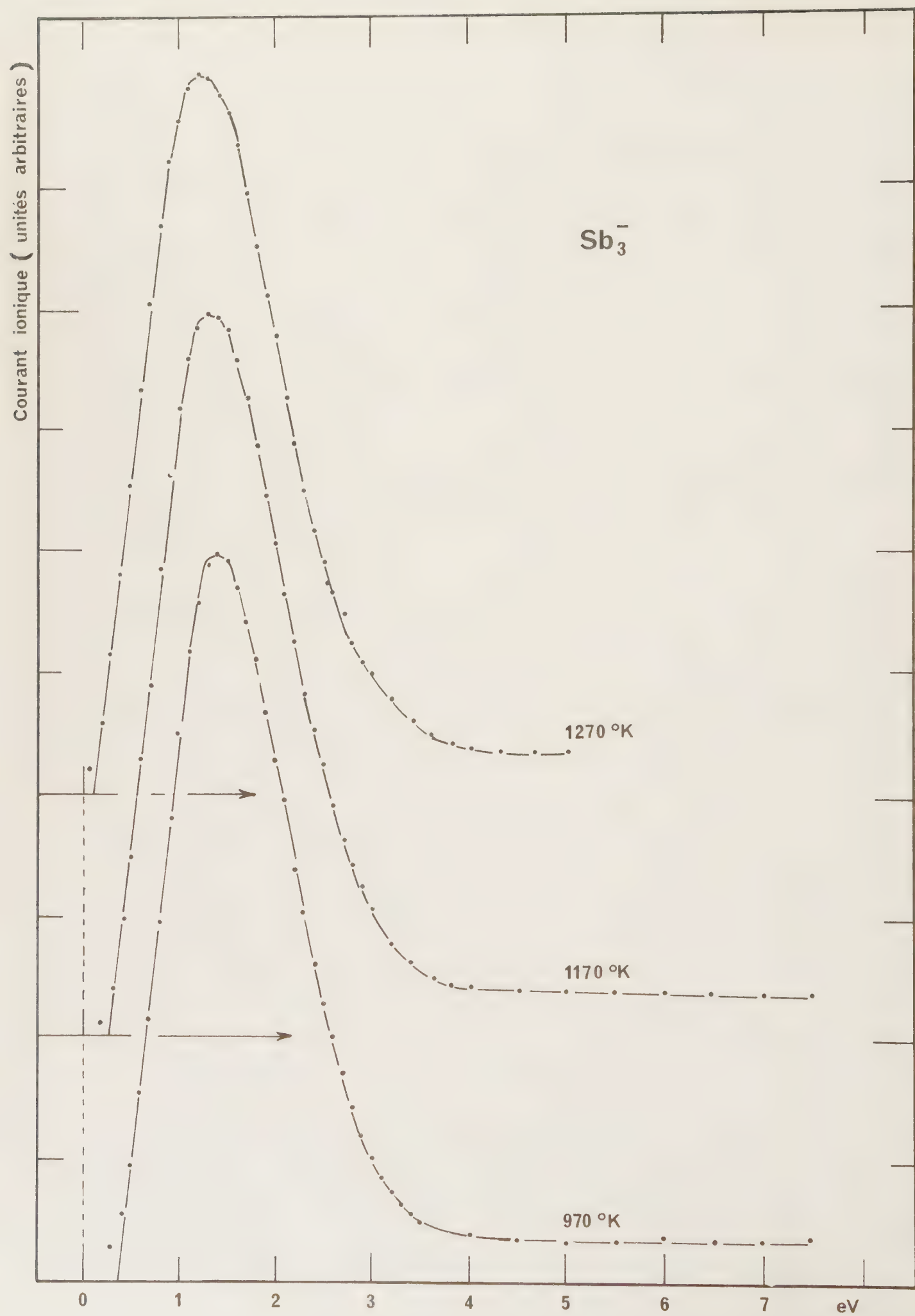


Fig. 46

courant ionique (unités arbitraires)

Sb_2^-

1370°K

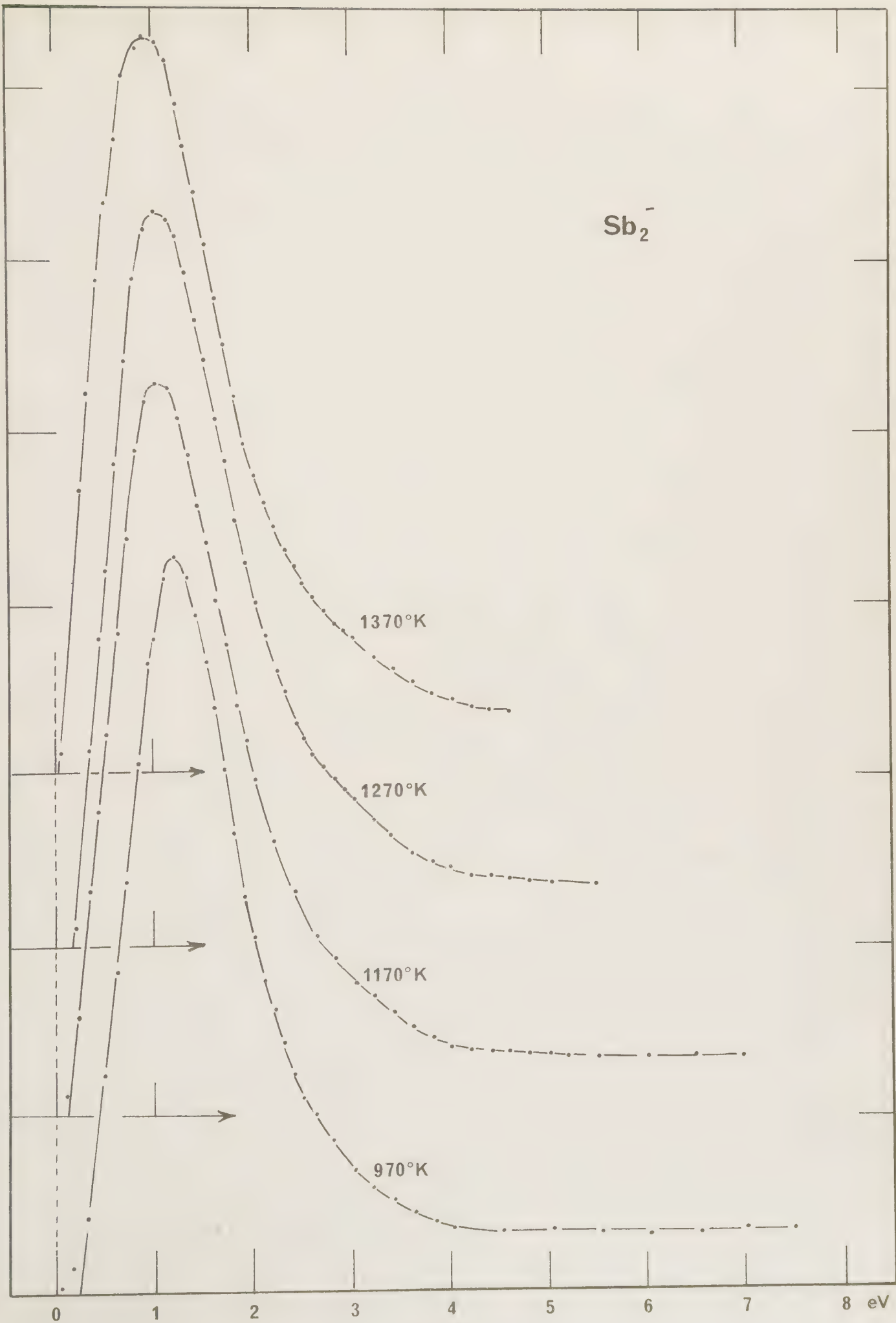
1270°K

1170°K

970°K

8 eV

Fig.47



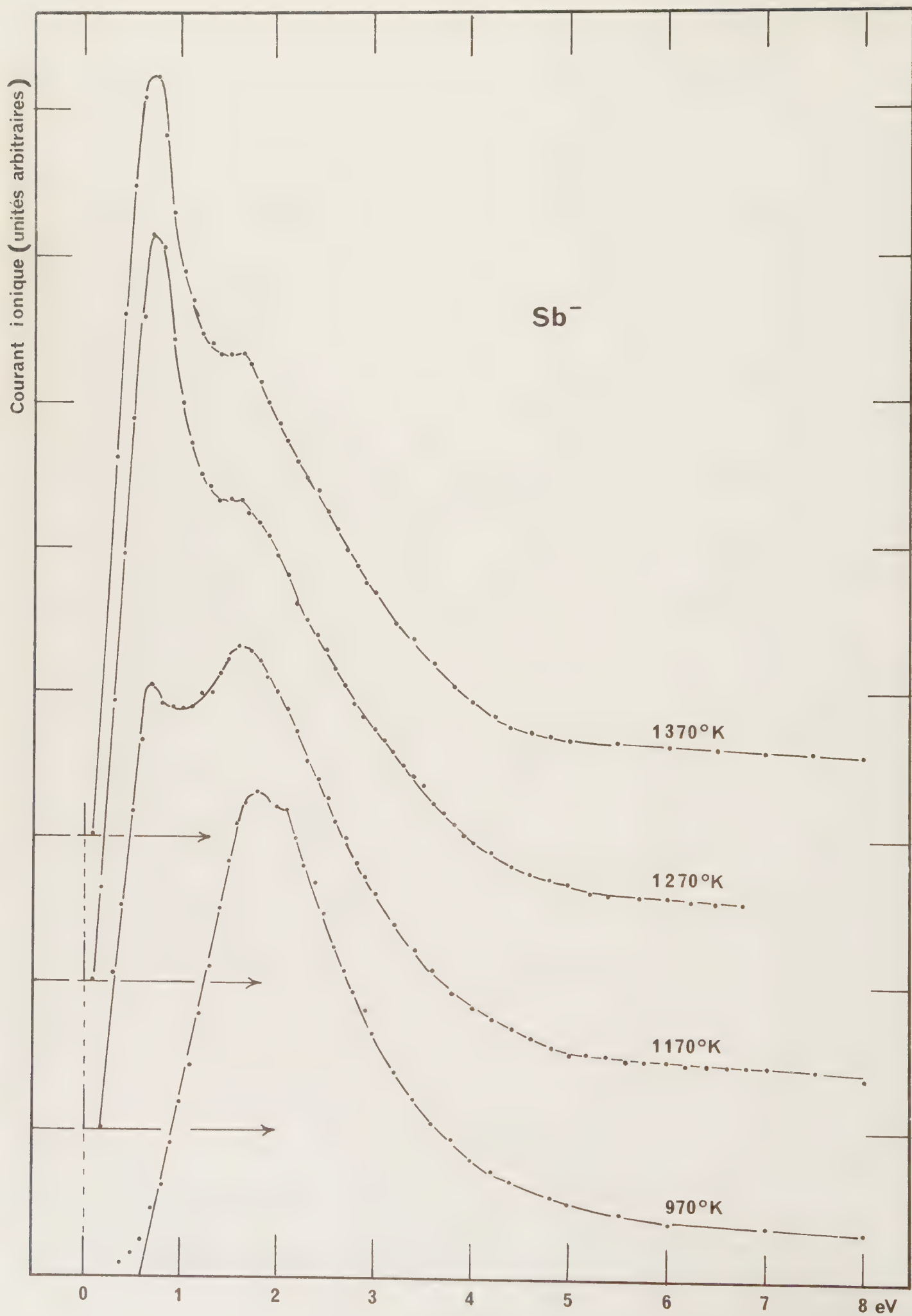


Fig - 48

TABLEAU XIII

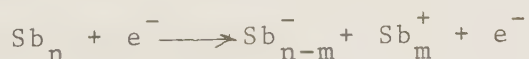
ion	T°K	PA en eV (non corrigé)	Processus
Sb ⁻	970	0,60	$Sb_4 + e^- \longrightarrow Sb^- + Sb_3 + E_1$ (1)
	1170	0,20	$Sb_2 + e^- \longrightarrow Sb^- + Sb + E_2$ (2)
	1270	0,15	
	1370	0,10	
Sb ₂ ⁻	970	0,25	$Sb_4 + e^- \longrightarrow Sb_2^- + Sb_2 + E_3$ (3)
	1170	0,10	
	1270	0,15	
	1370	0,0	
Sb ₃ ⁻	970	0,40	$Sb_4 + e^- \longrightarrow Sb_3^- + Sb + E_4$ (4)
	1170	0,30	
	1270	0,25	

Les réactions d'attachement du type :



étant peu probables, en accord avec les travaux de HUDSON²⁴ sur l'arsenic, nous les avons négligées.

Nous avons relevé avec soin les courbes jusqu'à des énergies supérieures à 20 eV pour rechercher la présence éventuelle de faibles pics de capture ou d'accroissement du courant ionique qui caractériserait la formation d'une paire d'ions . Une réaction du type :



pourrait expliquer certains potentiels critiques observés sur les courbes d'ionisation des ions positifs Sb_2^+ et Sb^+ que nous n'avons pu attribuer à des processus d'ionisation simple . Nous n'avons pu déceler de tels potentiels d'apparition . On devra donc renoncer à l'hypothèse de la formation d'une paire d'ions .

Nous allons essayer d'estimer les affinités électroniques de Sb_2^- et Sb_3^- connaissant l'affinité électronique de Sb^- soit 0,61 eV calculée par POLITZER²⁵. Une nouvelle difficulté surgit immédiatement : l'évaluation exacte des énergies cinétiques totales libérées par les réactions. N'ayant pu les mesurer, nous allons admettre qu'elles sont très voisines, en accord avec les travaux de HUDSON. Supposer $E_1 \approx E_4$ semble plus logique que de supposer $E_1 \approx E_3$, en effet, les processus (1) et (4), tableau XIII, conduisent tous les deux à la dissociation de Sb_4 en Sb_3 et Sb .

Si l'on admet comme valable cette hypothèse, les affinités électroniques de Sb_2^- et Sb_3^- sont respectivement égales à 0,9 eV et 0,8 eV.

II. DISCUSSION

II.1. Potentiels d'ionisation

Les potentiels d'ionisation des espèces atomiques et moléculaires déduits de l'étude des courbes d'efficacité d'ionisation sont représentés sur le tableau XIV. La détermination de ces potentiels d'ionisation contrairement aux vapeurs monoatomiques est plus difficile : le premier potentiel critique ne correspond pas toujours, comme nous le verrons, au potentiel d'ionisation. Plusieurs potentiels critiques très voisins les uns des autres apparaissent au voisinage du seuil d'ionisation. Il faudra déterminer entre tous celui qui correspond au potentiel d'ionisation de la molécule dans son état fondamental. Ce sont essentiellement les études en fonction de la température qui permettront de lever ces ambiguïtés.

N'ayant pas observé d'ion de masse apparente supérieure à celle de Sb_4^+ et les courbes d'efficacité d'ionisation de cet ion, figure 37, évoluant peu avec la température, on peut admettre avec une bonne approximation que Sb_4^+ est formé par ionisation directe de la molécule en négligeant les réactions de recombinaison. Nous admettons pour potentiel d'ionisation $7,70 \pm 0,06$ eV. Le potentiel 7,28 eV, qui correspond sur toutes les courbes à un processus peu

TABLEAU XIV

POTENTIELS D'IONISATION EN eV

PROCESSUS	CE TRAVAIL	VALEURS DE LA LITTERATURE				
		ref 26	ref 6	ref 24	ref 4	ref 11
$\text{Sb}_4 + e \longrightarrow \text{Sb}_4^+ + 2e$	$7,70 \pm 0,06$		$7,7 \pm 0,3$	$7,97 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,3$	8,3
$\text{Sb}_3 + e \longrightarrow \text{Sb}_3^+ + 2e$	$7,50 \pm 0,13$			7,11		
$\text{Sb}_2 + e \longrightarrow \text{Sb}_2^+ + 2e$	$8,64 \pm 0,06$		$8,4 \pm 0,3$	$8,62 \pm 0,24$	$9,5 \pm 0,5$	8,7
$\text{Sb} + e \longrightarrow \text{Sb}^+ + 2e$	$8,68 \pm 0,06$	8,639	$8,6 \pm 0,3$	$8,63 \pm 0,1$		9,3
			ref 26	ref 3		ref 30
$\text{Bi}_4 + e \longrightarrow \text{Bi}_4^+ + 2e$	$7,13 \pm 0,17$			$7,6 \pm 0,5$		
$\text{Bi}_3 + e \longrightarrow \text{Bi}_3^+ + 2e$	$7,10 \pm 0,08$			$7,7 \pm 0,5$		
$\text{Bi}_2 + e \longrightarrow \text{Bi}_2^+ + 2e$	$7,15 \pm 0,08$			$7,4 \pm 0,1$		8
$\text{Bi} + e \longrightarrow \text{Bi}^+ + 2e$	$7,30 \pm 0,05$		7,287	7,3		8

intense, pourrait être attribué à un processus d'ionisation à partir d'états excités de la molécule Sb_4 à haute température et contribuant dans une très faible proportion à la formation de Sb_4^+ : en effet, la portion de courbe comprise entre le début de la courbe et le premier potentiel critique n'a pu, compte tenu de sa reproductibilité et de son caractère linéaire, être négligée ou attribuée à une dispersion énergétique quelconque .

Nous avons ensuite admis pour potentiel d'ionisation de Sb, la valeur du premier potentiel critique soit $8,68 \pm 0,06$ eV observé aux températures les plus élevées . Cette valeur est très voisine de la valeur du potentiel d'ionisation spectroscopique ²⁶ correspondant à l'ion Sb^+ dans son état fondamental $5p^2 \ ^3P_0$.

L'intensité du courant ionique correspondant à l'ion Sb_2^+ n'augmente de façon notable qu'aux températures élevées, figure 39 , et les courbes d'efficacité d'ionisation linéaires, dès leur apparition, convergent avec les températures croissantes vers la valeur $3,64 \pm 0,06$ eV de l'énergie, que nous avons considérée comme celle du potentiel d'ionisation . Comme pour Sb_4 et pour les mêmes raisons, cette valeur ne correspond pas au premier potentiel critique observé sur les courbes des figures 39 et 41 , mais au troisième et les potentiels 3,19 et 3,44 eV pourraient être attribués à une ionisation à partir d'états excités de Sb_2 à haute température .

D'après les résultats expérimentaux de la littérature ^{3,6,24} l'ion Sb_3^+ a été supposé, jusqu'à présent, provenir uniquement de la dissociation de Sb_4 . Les courbes d'efficacité d'ionisation suggèrent en outre, une formation de Sb_3^+ à haute température par un processus d'ionisation directe de la molécule Sb_3 à une énergie de $7,50 \pm 0,13$ eV . Nous reviendrons sur la mise en évidence des molécules Sb_3 lors de la discussion des processus d'ionisation .

Nos valeurs sont en bon accord avec celles de la littérature (tableau XIV) en particulier avec les valeurs de DE MARIA et col.⁶ relatives à l'antimoine . Le potentiel 7,11 eV a été calculé par HUDSON²⁴ et non mesuré , cet auteur n'ayant pu mettre en évidence des molécules Sb_3 à basse température . Toutes les valeurs de GUTBIER⁴

sont systématiquement plus élevées que les nôtres , cela s'explique peut-être par le fait que cet auteur utilise la méthode d'extrapolation linéaire pour la détermination des potentiels d'ionisation . Les valeurs de KOHL et coll¹¹ sont obtenues à partir du composé BiSb à une température non précisée et ne peuvent être directement comparées aux nôtres .

II.2. Etudes des processus d'ionisation

Nous allons examiner les différents processus d'ionisation possibles et discuter de leur importance relative en fonction de la température pour les ions polyatomiques de l'antimoine et du bismuth . Nous avons envisagé les réactions les plus probables pour la formation des ions Sb_n^+ et calculé les potentiels d'apparition correspondant à ces réactions (tableau XV) . Nous utiliserons pour cela les valeurs précédentes des potentiels d'ionisation et les enthalpies de formation de Sb_4 , Sb_2 et Sb , tirées des tables de STULL et SINKE¹⁵ :

$$\Delta H_{f. 298}(Sb_4) = 49 \text{ Kcal/mole}$$

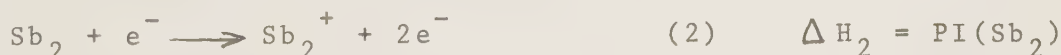
$$\Delta H_{f. 298}(Sb_2) = 56,4 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_{f. 298}(Sb) = 62,7 \text{ Kcal/mole}$$

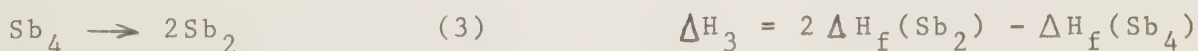
Par exemple, le potentiel d'apparition , $PA(Sb_2^+)$, égal par définition à l'enthalpie (ΔH_1) de la réaction :



est calculé en combinant les réactions (1) et (2)



pour obtenir la réaction (3)



d'où l'on tire :

$$PA(Sb_2^+) = 2 \Delta H_f(Sb_2) - \Delta H_f(Sb_4) + PI(Sb_2)$$

Le calcul de la chaleur de formation relative à Sb_3 sera explicité plus loin .

TABLEAU XV

POTENTIELS D'APPARITION DES IONS Sb_n^+ EN eV

PROCESSUS	POTENTIELS D'APPARITION			Valeurs de la littérature
		Mesurés	Calculés	ref.
$\text{Sb}_4 + e^- \longrightarrow \text{Sb}_3^+ + \text{Sb} + 2e^-$	$\text{PI}(\text{Sb}_3) + D_o(\text{Sb}_3 - \text{Sb})$	$10,40 \pm 0,1$		$10,59 \pm 0,46$ $10,8 \pm 0,3$ $10,4$ 24 6 11
$\text{Sb}_4 + e^- \longrightarrow \text{Sb}_2^+ + \text{Sb}_2 + 2e^-$	$\text{PI}(\text{Sb}_2) + D_o(\text{Sb}_2 - \text{Sb}_2)$	$11,50 \pm 0,06$	11,38	$11,44 \pm 0,14$ $11,40 \pm 0,3$ 24 6
$\text{Sb}_4 + e^- \longrightarrow \text{Sb}_2^+ + 2 \text{Sb} + 2e^-$	$\text{PI}(\text{Sb}_2) + D_o(\text{Sb}_2 - \text{Sb}_2) + D_o(\text{Sb}_2)$	$14,40 \pm 0,06$	14,37	$14,59 \pm 0,2$ 24
$\text{Sb}_3 + e^- \longrightarrow \text{Sb}_2^+ + \text{Sb} + 2e^-$	$\text{PI}(\text{Sb}_2) + D_o(\text{Sb}_2 - \text{Sb})$		11,50	
$\text{Sb}_4 + e^- \longrightarrow \text{Sb}^+ + \text{Sb}_3 + 2e^-$	$\text{PI}(\text{Sb}) + D_o(\text{Sb}_3 - \text{Sb})$		11,54	
$\text{Sb}_4 + e^- \longrightarrow \text{Sb}^+ + \text{Sb}_2 + \text{Sb} + 2e^-$	$\text{PI}(\text{Sb}) + D_o(\text{Sb}_2 - \text{Sb}_2) + D_o(\text{Sb}_2)$	$14,45 \pm 0,08$	14,42	$14,42 \pm 0,05$ $15 \pm 0,5$ 24 6
$\text{Sb}_4 + e^- \longrightarrow \text{Sb}^+ + 3 \text{Sb} + 2e^-$	$\text{PI}(\text{Sb}) + D_o(\text{Sb}_2 - \text{Sb}_2) + 2 D_o(\text{Sb}_2)$	$17,62 \pm 0,06$	17,40	
$\text{Sb}_3 + e^- \longrightarrow \text{Sb}^+ + \text{Sb}_2 + 2e^-$	$\text{PI}(\text{Sb}) + D_o(\text{Sb}_2 - \text{Sb})$		11,56	
$\text{Sb}_3 + e^- \longrightarrow \text{Sb}^+ + 2 \text{Sb} + 2e^-$	$\text{PI}(\text{Sb}) + D_o(\text{Sb}_2 - \text{Sb}) + D_o(\text{Sb}_2)$		14,54	
$\text{Sb}_2 + e^- \longrightarrow \text{Sb}^+ + \text{Sb} + 2e^-$	$\text{PI}(\text{Sb}) + D_o(\text{Sb}_2)$	$11,80 \pm 0,06$	11,66	$11,64 \pm 0,1$ $11,5 \pm 0,3$ 24 6

II.2.1. Antimoine - Mise en évidence de la molécule Sb₃

Nous allons essayer de définir les différents processus d'apparition relatifs à chacun des ions que nous avons observés soit : Sb₄⁺, Sb₂⁺, Sb⁺ et Sb₃⁺.

II.2.1.1. Sb₄⁺

Les courbes d'ionisation relatives à Sb₄⁺ évoluent peu avec la température, figure 37. Nous avons déjà admis que cet ion apparaît par ionisation directe de la molécule Sb₄ suivant des processus du type :



L'ion Sb₄⁺ pourrait être formé dans des états excités. Outre les deux premiers potentiels critiques dont il a déjà été question, deux autres potentiels à 8,14 eV et 8,74 eV qui évoluent peu avec la température confirment le caractère "d'ion moléculaire de Sb₄⁺". L'allure des courbes au-delà de 9,37 eV peut être attribuée à des phénomènes d'autoionisation visibles sur la courbe à basse température.

II.2.1.2. Sb₂⁺

La figure 39 montre une évolution non négligeable des courbes d'efficacité d'ionisation relatives à Sb₂⁺ avec la température. A 870°K, nous avons attribué la formation de Sb₂⁺ à la dissociation de Sb₄ suivant les 2 processus :



auxquels correspondent respectivement les potentiels d'apparition mesurés de $11,50 \pm 0,06$ et $14,40 \pm 0,06$ en bon accord avec ceux que nous avons calculés, soient 11,38 et 14,37 eV (tableau XV et ceux de DE MARIA et coll. et HUDSON).

Les deux processus semblent a priori être équivalents. Aux basses températures et aux énergies d'ionisation inférieures à 10 eV,

l'ionisation directe de la molécule Sb_2 contribue de façon non négligeable à l'apparition des ions Sb_2^+ . A partir de 970°K , ce processus direct :



devient prépondérant et conduit au potentiel d'ionisation 8,64 eV de la molécule comme nous l'avons vu.

Les potentiels critiques 9,23 eV et 10,15 eV qui apparaissent sur les courbes à hautes températures peuvent être attribués à des états excités de l'ion ou de la molécule Sb_2 mais également à des phénomènes d'autoionisation.

Le potentiel de 12,92 eV relevé sur les courbes à basse température, figure 39, et correspondant à un changement de pente important, n'a pu être attribué à un processus d'ionisation simple : il semble correspondre à la formation de Sb_2^+ à partir de Sb_4^+ par impact électronique disparaissant ensuite aux températures élevées en même temps que les deux processus précédents (1) et (2).

Enfin, il semble logique que l'on ne puisse observer le potentiel calculé de 11,50 eV, correspondant à l'apparition de Sb_2^+ par dissociation directe de Sb_3 , en raison de la très faible concentration, dans la vapeur, d'antimoine triatomique.

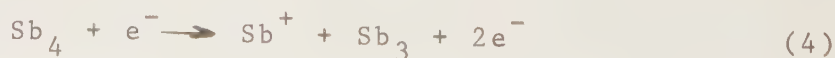
II.2.1.3. Sb^+

L'évolution des courbes d'efficacité d'ionisation pour cet ion, figure 40, en fonction de la température est très sensible.

Nous avons d'abord vérifié par le calcul qu'à 800°K le premier potentiel d'apparition de 14,45 eV, tableau XV, valeur en accord avec celle de HUDSON, correspond au processus de dissociation de Sb_4 suivant le schéma :



Ce processus semble être prépondérant bien que plus complexe que celui relatif à une fragmentation de Sb_4 en Sb^+ et Sb_3 suivant le schéma :



et auquel correspond un potentiel d'apparition calculé de 12,5 eV (tableau XV) .

Bien que ce dernier processus nécessite une énergie inférieure au processus du schéma (3) il est peut-être moins probable en impact électronique .

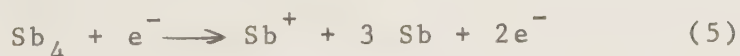
Le potentiel 14,45 eV, calculé à l'aide de données thermodynamiques ne tient pas compte en fait de la structure de la molécule et de son mode de fractionnement. Si l'on fait l'hypothèse, sur laquelle nous reviendrons, que la molécule Sb_4 est plane avec trois liaisons principales on peut recalculer ce potentiel d'apparition à l'aide de données "spectrométrie de masse" à savoir :

- $PI(Sb)$: 8,68 eV
- Energie de la liaison $Sb - Sb^+$: 3,16 eV
- Energie de la liaison $Sb - Sb$: 3,07 eV

On obtient alors : $PA(Sb^+) = 14,91 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$, valeur en accord avec le potentiel mesuré 15,1 eV à partir de 870°K .

L'écart entre les deux valeurs (14,45 eV et 14,91 eV) pourrait s'expliquer par l'énergie de réarrangement interne importante pour une telle réaction à plus haute température .

La formation de Sb^+ avec atomisation de la molécule Sb_4 par le processus :



semble également possible . Il lui correspond un potentiel d'apparition que nous avons calculé de 17,40 eV assez proche de la valeur de 17,62 eV relevée sur la courbe , figure 40 .

Au dessus de 870°K les courbes d'efficacité d'ionisation représentent le bilan des contributions simultanées de plusieurs processus : parmi ceux-ci, la dissociation de Sb_2 suivant le schéma réactionnel :



auquel correspondent un potentiel calculé de 11,66 eV et un potentiel extrapolé à 12,10 eV à 970°K . Ce processus devient prépondérant à partir de 1070°K avec un potentiel d'apparition mesuré de $11,80 \text{ eV} \pm 0,08$.

Au-dessus de 1170°K , l'ionisation directe des vapeurs monoatomiques d'antimoine reste le principal processus d'apparition de Sb^+

Le potentiel à 10,32 eV à haute température correspond à la formation de l'ion Sb^+ dans l'état excité $5p^2 \ ^1D_2$. Cet état excité étant situé à 1,58 eV au-dessus de l'état fondamental de l'ion $5p^2 \ ^3P_0$.

L'évolution des courbes avec la température permet d'attribuer le potentiel critique de 16,33 eV à l'apparition de Sb^+ par dissociation complexe de Sb_4 . En effet, ce potentiel bien que ne pouvant être assigné à une réaction de dissociation simple à partir de ces molécules suit l'évolution des autres potentiels critiques attribués à une dissociation à partir de ces mêmes molécules .

En conclusion, de 800°K à 970°K, la formation de Sb^+ par dissociation de Sb_4 est prépondérante avec une contribution non négligeable de la molécule Sb_2 . Cette dernière contribution , à partir de Sb_2 , devient prépondérante de 1070°K à 1270°K , l'ionisation directe de l'atome Sb étant présente pour devenir enfin le processus d'ionisation prépondérant à partir de 1270°K.

A basse température, les courbes d'ionisation, avec une concavité tournée vers le haut , présentent de nombreuses brisures séparées par des portions linéaires attestant la présence de ces divers processus de fragmentation . Lorsque la température s'élève, l'allure générale des courbes se modifie pour tendre à 1270°K vers une courbe dont la concavité, tournée vers le bas, rappelle exactement l'allure des courbes d'ionisation des vapeurs monoatomiques .

II.2.1.4 : Sb_3^+

A basse température, le principal processus d'apparition de Sb_3^+ est la dissociation de Sb_4 suivant le schéma réactionnel :



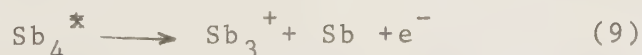
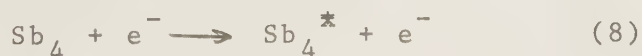
auquel correspond le massif de pics métastables localisé à la masse 274,1 prouvant ainsi l'existence de cette réaction .

Les variations du rapport $\frac{I(\text{Sb}_3^+)}{I(\text{Sb}_4^+)}$ en fonction de la

température, figure 44, va nous permettre de préciser la contribution relative de ce processus. Le rapport sensiblement constant jusqu'à une température voisine de 1000°K croît ensuite assez rapidement pour des températures supérieures à 1000°K ; cette discontinuité dans l'apparition de Sb_3^+ semble être due à l'entrée en compétition du processus d'ionisation directe de la molécule Sb_3 à des températures supérieures à 1100°K. Cette hypothèse semble étayée par l'évolution des courbes d'efficacité d'ionisation représentées sur la figure 38 et qui nous ont déjà conduits à attribuer au potentiel d'ionisation de Sb_3 la valeur de 7,50 eV.

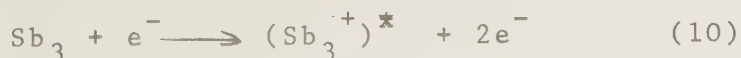
Les valeurs de la littérature, soient : (10,40 eV)¹¹, (10,59 eV)²⁴ et (10,81 eV)⁶, correspondent à l'apparition de l'ion Sb_3^+ suivant le schéma (7) auquel nous avons également attribué le potentiel d'apparition 10,40 eV relevé sur les courbes d'efficacité d'ionisation, figures 38 et 41. Au-dessus de cette valeur, trois potentiels critiques apparaissent respectivement à 11,14 eV, 12,11 eV et 13,15 eV. Ils évoluent avec la température de façon analogue au précédent et semblent correspondre à des états excités de l'ion Sb_3^+ .

Le potentiel critique à 9,73 eV qui apparaît dès 970°K peut être attribué à une prédissociation de l'antimoine tétratomique suivant les schémas :



en effet, à cette température, la vapeur est encore trop pauvre en molécules triatomiques pour conduire à l'apparition de Sb_3^+ suivant un processus d'ionisation directe.

Aux températures élevées, figure 41, cette ionisation directe doit s'accompagner de transitions vers un état excité de l'ion (potentiel à 8,90 eV) suivant le schéma :



analogues à celles déjà proposées par CARETTE et KERWIN⁸ pour le phosphore triatomique. Cette interprétation des processus d'ionisation

directe de Sb_3^+ semble donc attester l'existence dans la phase vapeur de molécules triatomiques Sb_3

En utilisant le schéma (7) et le potentiel d'apparition correspondant (10,40 eV) on peut calculer les chaleurs de formation de Sb_3 et Sb_3^+ , soit $\Delta\text{Hf}(\text{Sb}_3)$ et $\Delta\text{Hf}(\text{Sb}_3^+)$ en utilisant les relations :

$$\Delta\text{Hf}(\text{Sb}_3) = \text{P.A}(\text{Sb}_3^+) - \text{PI}(\text{Sb}_3) - \Delta\text{H}_{\text{f}298}(\text{Sb}) + \Delta\text{H}_{\text{f}298}(\text{Sb}_4)$$

$$\Delta\text{Hf}(\text{Sb}_3^+) = \text{PA}(\text{Sb}_3^+) + \Delta\text{H}_{\text{f}298}(\text{Sb}_4) - \Delta\text{Hf}(\text{Sb})$$

en prenant :

$$\text{PA}(\text{Sb}_3^+) = 10,40 \pm 0,10 \text{ eV}$$

$$\text{PI}(\text{Sb}_3) = 7,50 \pm 0,10 \text{ eV}$$

nous obtenons :

$$\Delta\text{Hf}(\text{Sb}_3) = 2,29 \text{ eV} \pm 0,20 = 52,6 \text{ Kcal/mole} \pm 4,6$$

$$\Delta\text{Hf}(\text{Sb}_3^+) = 9,80 \pm 0,10 = 236 \text{ Kcal/mole} \pm 2,3$$

Une étude critique de la structure des courbes d'ionisation et des origines possibles des ions Sb_3^+ nous permet de conclure qu'une partie au moins de ces ions est due à une ionisation directe des molécules triatomiques, mettant ainsi en évidence l'existence de ces molécules dans la phase vapeur.

II.2.1.5. Evolution de la phase vapeur avec la température

L'évolution de la phase vapeur que nous venons de mettre en évidence par l'étude des processus d'ionisation relative aux ions positifs est confirmée par l'étude des ions négatifs.

A basse température, les ions Sb^- , Sb_2^- et Sb_3^- sont formés par dissociation des molécules Sb_4 suivant les processus (1), (3) et (4) tableau XIII.

A partir de 1170°K, de nouveaux ions Sb^- apparaissent suivant le schéma :



en accord avec l'origine des ions Sb_2^+ et Sb^+ à partir de cette même

température et avec les variations des intensités relatives des ions en fonction de la température, figure 36c .

L'étude des processus d'ionisation permet de conclure que si, à basse température, Sb_4 est l'espèce prépondérante dans la vapeur d'antimoine, à partir de 1000°K , Sb_2 devient l'espèce prépondérante. A haute température, la vapeur tend vers une forme monoatomique, les proportions relatives des molécules Sb_4 et Sb_2 demeurant importantes. Quelle que soit la température, les molécules Sb_3 sont toujours en faible concentration dans la vapeur.

II.2.2. Bismuth

Les structures des courbes d'efficacité d'ionisation sont plus simples que celles de l'antimoine. Nous n'avons pu mettre en évidence des variations de ces structures avec la température. Cette structure plus simplement peut s'expliquer par le fait que les seuls processus de fragmentation que l'on puisse envisager sont :



Les valeurs des potentiels d'ionisation sont représentées sur le tableau XIV. Compte tenu des intensités relatives des ions, on peut admettre que les ions Bi_4^+ et Bi_2^+ sont formés par ionisation directe des molécules tétratômique et diatomique. Nous adoptons pour potentiel d'ionisation de Bi_4^+ la valeur $7,13 \pm 0,17$ eV. Cette valeur est entachée d'une erreur importante par suite du manque de sensibilité dans l'enregistrement de la courbe d'ionisation, l'intensité ionique relative à Bi_4^+ étant toujours très faible. Les courbes d'ionisation (figures 42 et 43) conduisent à un potentiel d'ionisation pour la molécule Bi_2 de $7,15 \pm 0,08$ eV. Contrairement à Sb_2 , ce potentiel critique n'évolue pas avec la température. Les potentiels $7,52 \pm 0,08$ eV et $7,93 \pm 0,05$ eV peuvent être également attribués à l'ionisation directe de la molécule Bi_2 dans des états excités. Le potentiel $8,65 \pm 0,07$ eV, figure 42, pourrait être attribué à un phénomène d'autoionisation.

La courbe d'ionisation relative à Bi^+ conduit à un potentiel d'ionisation de $7,30 \pm 0,05$ eV pour l'atome de bismuth . Cette valeur est en bon accord avec celle du potentiel d'ionisation spectroscopique²⁶ 7,287 eV conduisant à la formation de l'ion Bi^+ dans son état fondamental $^3\text{P}_0$.

Le potentiel d'apparition $9,40 \pm 0,1$ est attribué au processus de dissociation de Bi_2 suivant le schéma :



La courbe d'ionisation , figure 43, relevée à 1000°K , présente de nombreux écarts à la linéarité qui pourraient être attribués à l'auto-ionisation de niveaux excités de l'atome neutre au-dessus du niveau fondamental de l'ion . Trente niveaux ont été identifiés entre les états $^3\text{P}_0$ et $^3\text{P}_1$ de l'ion et correspondraient au domaine de la courbe compris entre les potentiels 8,20 et 9,40 eV . Ces niveaux convergent vers plusieurs limites correspondant aux états excités de l'ion :

$$6p^2 \ ^3\text{P}_1 \quad (8,938 \text{ eV})$$

$$6p^2 \ ^3\text{P}_2 \quad (9,397 \text{ eV})$$

$$6p^2 \ ^1\text{D}_2 \quad (11,49 \text{ eV})$$

Les états $^3\text{P}_1$ et $^3\text{P}_2$ très proches du potentiel d'apparition attribué à la fragmentation de Bi_2 peuvent conduire à une imprécision sur la détermination exacte de celui-ci, figure 43 .

La courbe d'ionisation relative à Bi_3 , figure 43, présente une allure différente de celle de Bi_4 . Au-dessus du premier potentiel $7,10 \pm 0,05$ attribué à l'ionisation directe de la molécule Bi_3 suivant le schéma :



Le deuxième potentiel $9,05 \pm 0,15$ eV peut être attribué à un processus de dissociation de Bi_4 suivant le schéma :



Ce processus de fragmentation semble peu intense . L'ionisation directe de la molécule triatomique, processus d'ionisation principal , confirme notre hypothèse précédente dans l'interprétation de l'origine de Bi_3^+ .

II.3. Energies de dissociation - stabilité des molécules et des ions .

II.3.1. Antimoine

Nous allons calculer les énergies de dissociation des liaisons interatomiques des molécules et des ions de l'antimoine . Nous utiliserons pour cela nos résultats précédents, soit les potentiels d'apparition mesurés et attribués à des processus de fragmentation (tableau XV) . Comme nous l'avons montré au chapitre I, cette méthode conduit à négliger l'énergie cinétique en excès libéré dans les réactions précédentes .

Nous désignons par :

- $D_o(X_n - Y_m)$ l'énergie de dissociation de la liaison interatomique $X_n - Y_m$ sans faire a priori d'hypothèses sur la nature de cette liaison et la structure des molécules parentes
- $D_o(X_n \longrightarrow nX)$ l'énergie d'atomisation de la molécule X_n qui correspond à la rupture de toutes les liaisons de cette molécule .

Nous avons représenté sur le tableau XVI les valeurs des énergies de dissociation correspondant aux différentes possibilités de fragmentation des molécules et des ions, et comparé nos résultats avec ceux de la littérature .

Les énergies :

$$D_o(Sb_2 - Sb) \text{ et } D_o(Sb_3 \longrightarrow 3Sb)$$

ont été calculées à l'aide de deux cycles de réactions conduisant aux équations :

$$D_o(Sb_2 - Sb) = D_o(Sb_2 - Sb_2) + D_o(Sb - Sb) - D_o(Sb_3 - Sb)$$

$$D_o(Sb_3 \longrightarrow 3Sb) = D_o(Sb_2 - Sb) + D_o(Sb - Sb)$$

Les énergies de dissociation relatives aux ions sont calculées comme suit :

En combinant la réaction :



avec les réactions

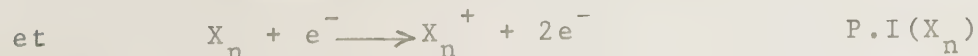
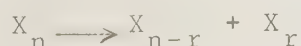
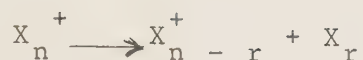


TABLEAU XVI

ENERGIES DE DISSOCIATION DES MOLECULES X_n ET DES IONS X_n^+ EN eV.

	A N T I M O I N E						B I S M U T H			
	ce travail	ref 21	ref 27	ref 6	ref 4	ref 5	ce travail	ref 9	ref 33	ref 12
D_o°										
$X_3 - X$	$2,88 \pm 0,23$						$2,22 \pm 0,10$			
$X_2 - X_2$	$2,86 \pm 0,12$	$2,81 \pm 0,18$	$2,90 \pm 0,1$		2,68	2,74	$2,06 \pm 0,05$	2,02		
$X_4 \rightarrow 4X$	$8,94 \pm 0,12$						$5,94 \pm 0,10$	$6,10 \pm 0,23$		$6,03 \pm 0,08$
$X_2 - X$	$3,1 \pm 0,4$						$1,77 \pm 0,2$			
$X_3 \rightarrow 3X$	$6,2 \pm 0,3$						$3,7 \pm 0,2$	$3,77 \pm 0,20$		
$X - X$	$3,12 \pm 0,12$	$3,07 \pm 0,2$		$3,06 \pm 0,07$			$1,94 \pm 0,1$	$2,02 \pm 0,08$	$2,06$	$2,06 \pm 0,03$
$X_3^+ - X$	$2,70 \pm 0,16$	$2,62 \pm 0,46$					$2,15 \pm 0,3$			
$X_2^+ - X_2$	$3,80 \pm 0,12$						$2,08 \pm 0,3$			
$X_4^+ \rightarrow X^+ + 3X$	$9,92 \pm 0,12$						$6,11 \pm 0,3$			
$X_2^+ - X$	$4,2 \pm 0,4$						$1,83 \pm 0,4$			
$X_3^+ \rightarrow X^+ + 2X$	$7,3 \pm 0,4$						$3,93 \pm 0,4$			
$X^+ - X$	$3,16 \pm 0,12$	$3,09 \pm 0,24$					$2,09 \pm 0,2$			

on obtient :



L'enthalpie de cette réaction, en négligeant toujours l'énergie cinétique en excès est égale à la dissociation de l'ion en deux fragments X_{n-r}^+ et X_r

$$D(X_{n-r}^+ - X_r) = D(X_{n-r} - X_r) - PI(X_n) + PI(X_{n-r})$$

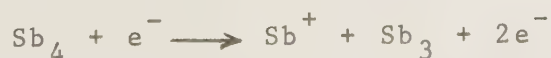
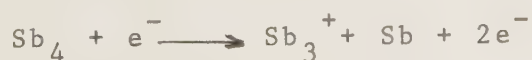
Les valeurs des énergies de dissociation sont en général en bon accord avec les valeurs de la littérature . En particulier, la valeur $D_0(Sb_2 - Sb_2)$ soit 2,86 eV déduite de nos résultats expérimentaux par impact électronique est très voisine de la valeur de BOERBOOM² calculée à partir de données thermodynamiques, donc déterminée par des méthodes expérimentales de nature différente de la nôtre.

Les valeurs du tableau XVI et le schéma de dissociation , figure 49, nous permettent de faire certaines hypothèses sur la stabilité relative des molécules et des ions de l'antimoine .

Toutes les valeurs des énergies de dissociation des molécules correspondant au départ d'un atome, énergies du type $D_0(X_{n-1} - X)$, sont très voisines quel que soit n .

Il n'en est pas de même pour les ions . L'ion le plus stable est Sb_3^+ avec une énergie de dissociation minimale de 4,22 eV, l'ion le moins stable étant Sb_4^+ . La stabilité de ces ions est confirmée par les réactions de dissociation attribuées précédemment aux pics métastables .

Soient les deux processus de dissociation , a priori aussi probables l'un que l'autre :



Seul le potentiel d'apparition correspondant au premier processus a été observé confirmant encore la plus grande stabilité de l'ion Sb_3^+ par rapport à la molécule triatomique . Cette stabilité de la

molécule Sb_3 , relativement inférieure, peut expliquer la faible concentration de ces molécules dans la vapeur.

II.3.2. Bismuth

Les énergies de dissociation D_0^0 des molécules polyatomiques du bismuth (tableau XVI) sont déduites des enthalpies des réactions de vaporisation et de dissociation en phase gazeuse calculées précédemment (tableau VIII). Ces énergies de dissociation sont en bon accord avec les résultats de la littérature ^{9, 11} et avec nos résultats obtenus par impact électronique à savoir

$$D_0^0 (\text{Bi}_3 - \text{Bi}) = 1,95 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$$

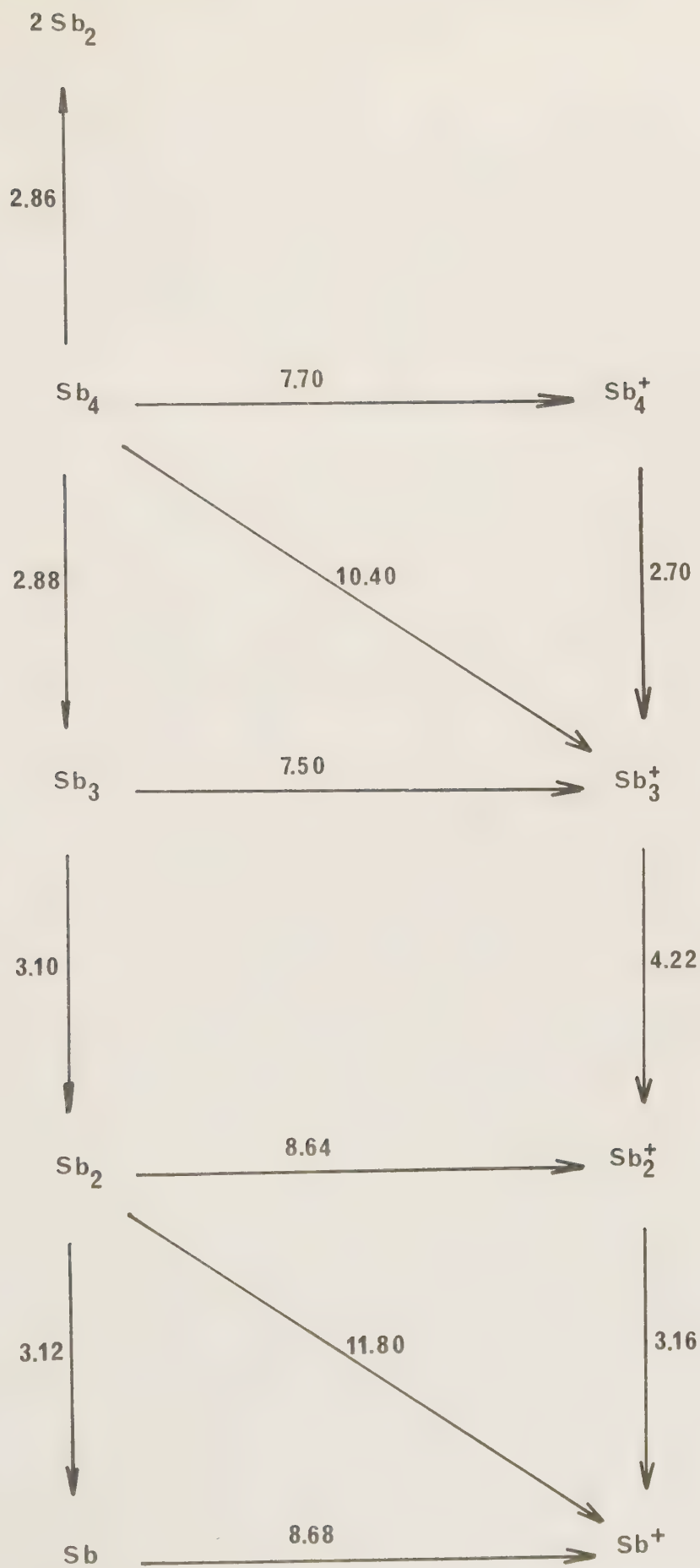
$$D_0^0 (\text{Bi} - \text{Bi}) = 2,10 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$$

L'utilisation des potentiels d'apparition et d'ionisation déduits de l'étude de la structure fine des courbes d'efficacité d'ionisation semble donc conduire à des valeurs correctes pour les énergies de dissociation à 0°K comparées aux calculs thermodynamiques.

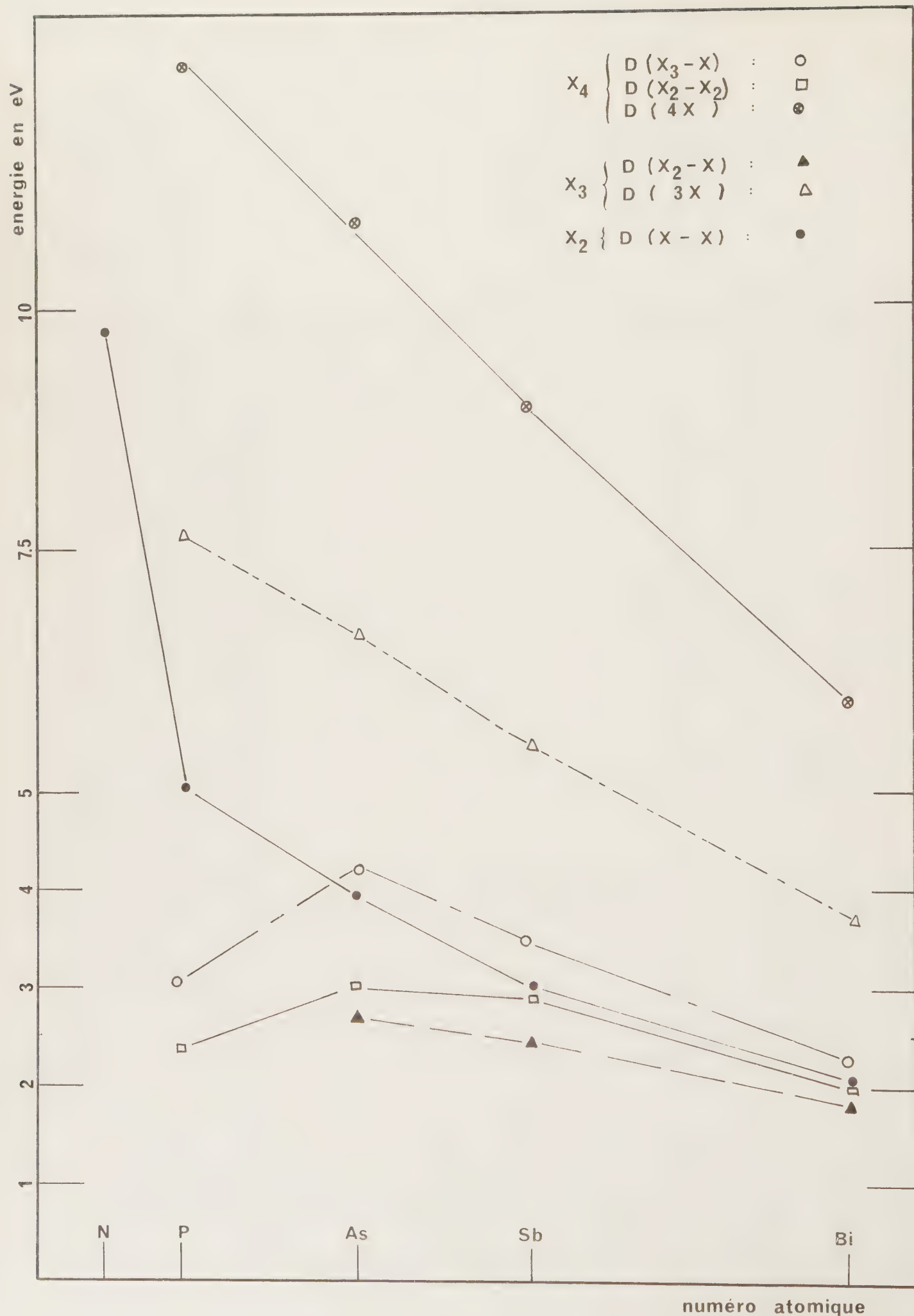
Nous pouvons comparer, à la lumière des résultats précédents, les méthodes utilisées pour l'étude des mécanismes d'évaporation de l'antimoine et du bismuth.

L'étude des processus d'ionisation relatifs à l'antimoine nous a permis de déterminer les énergies de dissociation de plusieurs réactions en phase gazeuse. Nous avons pu appliquer valablement cette méthode au cas de l'antimoine car nous avons pu mettre en évidence de nombreux processus de fragmentation. Les calculs des enthalpies de réaction à partir des pressions partielles étant pratiquement rendus impossibles par suite de la présence de ces processus de fragmentation évoluant, comme nous l'avons montré, avec la température.

Par contre, les possibilités de cette méthode sont limitées dans l'étude du bismuth. Nous n'avons pu mettre en évidence, sur les courbes d'efficacité d'ionisation, que deux processus de fragmentation. La composition de la phase vapeur est différente de celle de l'antimoine, et évolue peu avec la température. Les calculs à partir des pressions



-Fig.49-



-Fig. 50-

partielles conduisent à des résultats plus nombreux dans ce cas .

Les deux méthodes se complètent en fait . Cependant, la mise en évidence des différents processus d'ionisation est indispensable pour l'identification des molécules parentes dans la vapeur quelle que soit la méthode utilisée .

II.4. Comparaisons avec les autres éléments du groupe VA

La figure 50 représente les énergies de dissociation des molécules polyatomiques des éléments du groupe VA en fonction du numéro atomique . Les résultats relatifs à l'arsenic, au phosphore et à l'azote sont extraits respectivement des travaux de HUDSON²⁴, CARETTE et KERWIN⁸ et DOUGLAS¹⁶ . Les énergies de dissociation de l'antimoine et du bismuth sont relatives à ce travail .

On observe sur la figure 50 deux familles de courbes :

- celle relative aux énergies d'atomisation, $D(X-X)$; $D(X_3 \rightarrow 3X)$ et $D(X_4 \rightarrow 4X)$. Les valeurs de ces énergies diminuent lorsque le numéro atomique croît . DROWART²⁷ avait déjà noté une telle décroissance pour les énergies de dissociation des molécules diatomiques du groupe V .
- celle relative aux énergies de dissociation correspondant à la perte de un ou deux atomes qui semble passer par un maximum pour l'arsenic.

Le tableau XVII représente les énergies d'atomisation des molécules de l'antimoine et du bismuth et l'énergie moyenne par liaison atomique, c'est à dire :

$$D_o^o \text{ (atomisation) / } n-1$$

n étant le nombre d'atomes dans la molécule .

TABLEAU XVII

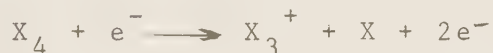
Molécules	D_0^0 atom. (eV)	D_0^0 atom. (eV) / n-1
Sb_4	$8,98 \pm 0,12$	$2,98 \pm 0,12$
Sb_3	$6,2 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,3$
Sb_2	$3,12 \pm 0,12$	$3,12 \pm 0,12$
Bi_4	$5,94 \pm 0,10$	$1,98 \pm 0,10$
Bi_3	$3,7 \pm 0,2$	$1,85 \pm 0,2$
Bi_2	$1,94 \pm 0,10$	$1,94 \pm 0,10$

Cette énergie d'atomisation est sensiblement constante aux erreurs d'expérience près quelle que soit la molécule . Nous allons essayer d'en déduire quelques conclusions relatives aux mécanismes d'évaporation et à la structure de ces molécules en phase vapeur .

Dans le groupe VA, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth cristallisent dans le système hexagonal rhomboédrique . Les atomes sont rangés en double couche de telle manière que chaque atome ait trois proches voisins et trois autres plus éloignés . La différence entre les deux séries de distances interatomiques diminue avec le numéro atomique . D'après HUME-ROTHERY²⁸ ce type de structure suggère que les atomes dans les doubles couches sont liés par des simples liaisons de covalence, la nature des forces maintenant ensemble les couches n'étant pas pleinement élucidée . Cette structure en couche peut expliquer d'une part pour l'antimoine et l'arsenic²⁴ la plus grande facilité à s'évaporer sous forme tétratomique . Un motif de 4 atomes doit pouvoir s'évaporer sans rompre ses trois liaisons . Le Bismuth comme nous l'avons vu s'évapore plus difficilement sous forme tétratomique . Nous pouvons l'expliquer, d'une part , en supposant qu'un motif de 4 atomes dans une couche plus liée à la couche adjacente quitte

plus difficilement le cristal , d'autre part par les distances interatomiques plus grandes dans le cristal de Bi(3,10 Å) que dans celui d'antimoine (2,87 Å)

Les valeurs du tableau XVII nous amènent à supposer que ce motif de 4 atomes reste sensiblement identique à lui-même en phase vapeur , que les molécules X_4 sont planes ou même linéaires et non tétraédriques . Dans cette hypothèse, l'énergie moyenne par liaison est de 2,98 eV pour Sb_4 et 1,98 eV pour Bi_4 , tableau XVII . Ces énergies sont équivalentes, aux erreurs d'expérience près, à celles nécessaires à la rupture d'une seule liaison dans les processus



L'arrachement d'un atome à une molécule tétratômique doit conduire après réarrangement , à une molécule triatomique linéaire, type de structure déjà reconnu par HERZBERG²⁹ . Il faudrait encore la même énergie moyenne pour atomiser cette molécule triatomique , énergie égale à l'énergie de dissociation de la molécule diatomique .

III. CONCLUSION A L'ETUDE DES IONS POLYATOMIQUES

L'étude des processus d'ionisation des ions polyatomiques de l'antimoine nous a permis de mettre en évidence une évolution de la phase vapeur avec la température et de montrer l'existence de molécules triatomiques d'Antimoine (Sb_3) .

Nous avons pu déterminer les énergies de dissociation de ces molécules, en particulier celles des molécules triatomiques malgré leur faible pourcentage dans la vapeur, en utilisant les mesures de potentiels d'apparition . Indiquons que nous n'aurions pu calculer les énergies de dissociation des molécules Sb_3 à l'aide des seules mesures de pressions partielles .

Une étude analogue de la vapeur du bismuth nous a montré, par contre, que les renseignements que l'on pouvait obtenir des courbes d'efficacité d'ionisation étaient moins nombreux : nous n'avons pu en effet mettre en évidence que deux processus de fragmentation . Cependant, une étude de la structure fine des courbes d'efficacité d'ionisation fournit encore des renseignements importants sur l'origine des ions et permet une identification précise des constituants de la phase vapeur .

Les mesures de potentiels d'ionisation nous ont permis de calculer les énergies de dissociation des ions et de comparer leur stabilité avec celles des molécules . Les ions Bi_n^+ présentent des énergies de dissociation très voisines aux erreurs d'expérience près . Par contre, l'énergie de dissociation de l'ion Sb_3^+ est, en moyenne, supérieure de 1 eV à celles des autres ions de l'antimoine, montrant par là, une plus grande stabilité de l'ion Sb_3^+ ; stabilité confirmée par l'étude des pics métastables .

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

1. G.M. ROSENBLATT et C.E. BIRCHENALL, J. Chem. Phys., 35 (1961) 788
2. A.J.H. BOERBOOM, H.W. REYN, H.F. VUGTS et J. KISTEMAKER, Physica, 30 (1964) 2137
3. F.J. KOHL et K.D. CARLSON, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 4814
4. H. GUTBIER, Z. Naturforsch., 17 (1961) 268
5. P. GOLDFINGER et M. JEUNEHOMME, Advances in Mass Spectrometry, vol. 1, J.D. Waldron, Pergamon Press, New York (1959) 534
6. G. DEMARIA, J. DROWART et M.G. INGRAM, J. Chem. Phys., 31 (1959) 1074
7. R.F. PORTER et C.W. SPENCER, J. Chem. Phys., 32 (1960) 943
8. J.D. CARETTE et L. KERWIN, Can. J. Phys., 39 (1961) 1300
9. L. ROVNER, A. DROWART et J. DROWART, Trans. Faraday Soc., 63 (1967) 2096
10. J. DROWART, Communication privée
11. F.J. KOHL, J.E. PRUSACZYK, K.D. CARLSON, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 5502
12. F.J. KOHL, O.M. UY et K.D. CARLSON, J. Chem. Phys., 47 (1967) 2667
13. J.W. OTVOS et D.P. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956)
14. O. KUBASCHEWSKI, La Thermochimie en Métallurgie, Gauthier-Villars (1964)
15. D.R. STULL et G.C. SINKE, Thermodynamic Properties of the Elements (Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1956)
16. A.E. DOUGLAS et W.J. JONES, Can. J. Physics, 43 (1965) 2216
17. G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 1, Spectra of Diatomic Molecules (D. Van Nostrand Co., Princeton, New Jersey, 2nd ed. (1950) 501
18. J.A. HIPPLE, R.E. FOX et E.V. CONDON, Phys. Rev., 69 (1946) 347
19. J.H. BEYNON, R.A. SAUNDERS et A.E. WILLIAMS, Z. Naturforsch., 20 a (1965) 180

20. J.H. BEYNON et A.E. FONTAINE, Z. Naturforsch., 22 a (1967) 334
21. W.M. HICKAM et R.E. FOX, J. Chem. Phys., 25 (1956) 642
22. H.D. HAGSTRUM, Rev. Mod. Phys., 23 (1951) 185
23. D.C. FROST et C.A. McDOWELL, Can. J. Chem., 38 (1960) 407
24. J.E. HUDSON, Thèse, Pennsylvania State University (1969)
25. P. POLITZER, Trans. Faraday Soc., 64 (1968) 2241
26. C.E. MOORE, Natl. Bur. Std., Cir 467 (1958)
27. J. DROWART et E. HONIG, J. Chem. Phys., 33 (1960)
28. HUME-ROTHERY, The Structure of Metals and Alloys, London (1969)
29. G. HERZBERG, Vol. 2, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules (1945)
30. D. CUBICCIOTTI, J. Phys. Chem., 67 (1963) 1385
31. J.H. KIM et A. COSGAREA, J. Chem. Phys., 44 (1966) 806

C O N C L U S I O N

L'importance de la spectrométrie de masse dans l'étude des processus de vaporisation des composés solides à haute température nous a conduit à chercher à affiner les mesures dans ce domaine et à utiliser au maximum toutes les possibilités de cette technique .

Nous avons montré, dans ce travail, l'intérêt de l'utilisation simultanée des calculs thermodynamiques effectués à partir des mesures de pressions partielles et des résultats expérimentaux obtenus par impact électronique .

Après avoir décrit l'appareillage que nous avons réalisé, nous avons défini de nouvelles conditions opératoires et justifié un étalonnage pour l'étude de la structure fine des courbes d'efficacité d'ionisation de vapeurs métalliques en jet moléculaire.

Ce dispositif expérimental a servi d'abord à étudier des vapeurs monoatomiques pour lesquelles nous avons pu mettre en évidence l'influence de la température sur la structure des courbes d'ionisation .

Une structure fine de ces courbes a été corrélée avec certains groupes de niveaux énergétiques connus en spectroscopie optique . Nous avons montré que les processus d'autoionisation jouaient un rôle important dans l'ionisation de ces vapeurs en accord avec certains résultats de la photoionisation . Grâce à la sensibilité de notre appareillage, nous avons pu mesurer les potentiels d'ionisation des molécules Ag_2 , Cu_2 et Au_2 dont les valeurs par impact électronique ne figurent pas à notre connaissance dans la littérature .

Nous avons ensuite montré l'intérêt de notre dispositif pour l'étude des molécules diatomiques et polyatomiques de l'antimoine et du bismuth .

L'étude des processus d'ionisation nous a permis de mettre en évidence une évolution importante de la composition de la vapeur d'antimoine, alors que pour le bismuth, cette composition n'évolue pratiquement pas .

Cette étude nous a permis de mettre expérimentalement en évidence l'existence de molécules triatomiques d'antimoine dont la présence dans la phase vapeur avait été suggérée par d'autres auteurs . Une étude d'ions métastables nous a permis de confirmer ces résultats .

La détermination des énergies de dissociation à l'aide des mesures de potentiels d'apparition offre des avantages par rapport aux autres méthodes thermodynamiques utilisées en spectrométrie de masse . Nous avons pu ainsi déterminer les énergies de dissociation des molécules et des ions triatomiques malgré leur faible proportion en phase vapeur . Nous avons pu comparer certains de nos résultats avec ceux de la littérature et prouver ainsi la validité de cette méthode .

Nous sommes cependant conscients que celle-ci a des limites comme nous l'avons montré lors de l'étude comparative de la vapeur de bismuth .

En conclusion, la méthode que nous avons mise au point laisse entrevoir la possibilité d'un nouveau type de caractérisation des matériaux en étudiant les relations existantes entre les différentes espèces présentes dans la phase vapeur en fonction de la structure du solide concerné .

Les études des processus d'autoionisation pourraient

être utilement étendues à d'autres éléments que ceux envisagés .

Une bonne séparation des différents mécanismes intervenant dans la phase vapeur permettrait d'expliquer les divergences rencontrées dans certains résultats expérimentaux (telles que, par exemple, les propriétés des couches minces évaporées) .

Les performances de notre dispositif, nous permettraient d'infirmier ou d'affirmer certains résultats tels que l'alternance dans la stabilité de certains ions polyatomiques en fonction du nombre croissant d'atomes entrant dans l'ion étudié .

A N N E X E

APPROXIMATION POLYNOMIALE AU SENS DES MOINDRES CARRES

Il s'agit de rechercher une approximation polynomiale au sens des moindres carrés pour les courbes d'efficacité d'ionisation et de minimiser ainsi les erreurs expérimentales . Ces courbes sont représentées par un grand nombre de couples de points expérimentaux (x_i, y_i) .

METHODE

Soit $y = f(x)$ une fonction définie pour $x = x_1, x_2, \dots, x_m$ et soit $y_1, y_2, \dots, y_m$ les valeurs correspondantes de y .

Le problème est de trouver un polynôme de degré $n-1$:

$$P(x) = b_1 + b_2x + b_3x^2 + \dots + b_nx^{n-1} \text{ tel que}$$

$$\sum_{i=1}^m [y_i - P(x_i)]^2 \text{ soit minimum}$$

Pour cela on va rechercher le polynôme $P(x)$ sous forme de combinaison linéaire de polynômes de TCHEBYCHEFF , en ayant soin de ramener d'abord les abscisses dans l'intervalle $-1, +1$

$$\text{Pour cela on pose : } x_D = \frac{2}{x_m - x_1} \text{ et } x_0 = - \frac{x_1 + x_m}{x_m - x_1}$$

et on fait la transformation :

$$t_i = t(x_i) = x_D + x_i + x_0$$

$$x_i \in [x_1, x_m] \Rightarrow t_i = t(x_i) \in [-1, +1]$$

$i = 1, 2, \dots, m$

On recherche ensuite le polynôme $P(x)$ sous la forme :

$$P(x) = p_1 \cdot T_0(t) + p_2 \cdot T_1(t) + \dots + p_n \cdot T_{n-1}(t)$$

où $T_i(t)$ est le polynôme de TCHEBYCHEFF de degré i .

Ces polynômes sont liés par la relation de récurrence :

$$T_k(t) = 2t \cdot T_{k-1}(t) - T_{k-2}(t) \quad \text{pour } k \geq 2$$

$$T_0(t) = 1$$

$$T_1(t) = t$$

Par conséquent, les coefficients $(p_i)_{i=1,2,\dots,n}$ sont obtenus en minimisant la quantité

$$\sum_{i=1}^m \left[y_i - \sum_{j=1}^n p_j T_{j-1}(t) \right]^2$$

On est donc amené à déterminer un vecteur P de dimension n tel que

$$\| M_T \cdot P - Y \| \quad \text{soit minimum}$$

où M_T est une matrice à m lignes et n colonnes et Y un vecteur de dimension m .

CALCULS SUR ORDINATEUR

Pour la minimisation de $\| M_T \cdot P - Y \|$, on utilise le sous programme IBM.LLSQ et pour l'évaluation des polynômes de TCHEBYCHEFF aux points $(t_i)_{i=1,\dots,m}$ on utilise le sous programme CNP.

Les calculs ont été effectués selon le cas, sur les ordinateurs suivants :

- IBM 360/65
- CONTROL DATA CORPORATION (C.D.C 3600) équipés d'un traceur de courbes BENSON.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur E. DIMBOUR du Centre Inter Régional de Calcul Electronique d'Orsay qui nous a aimablement communiqué les sous-programmes relatifs à ces calculs.

Vu.

Les membres du jury :

UZAN R.

[Signature]

C. DUPUY

[Signature]

M. DUFAY

[Signature]

M. BOTTER

[Signature]

M. NOUNOU

[Signature]

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de physique

[Signature]

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 25 février 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,



[Signature]
J. BOIDIN

